UNIVERSITY OF ILLINOIS
CHEMISTRY DEPARTMENT
ARTHUR WILLIAM PALMER
MEMORIAL LIBRARY
1904
540.6
IDC
v.29 cop.2
REMOTE STORAGE

Digitized by the Internet Archive
in 2016

https://archive.org/details/berichtederdeuts292deut

REMOTE STORAGE

BERICHTE

DER

DEUTSCHEN

CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

REDACTEUR: FERD. TIEMANN.

STELLVERTRETENDER REDACTEUR: F. v. DECHEND.

NEUNUNDZWANZIGSTER JAHRGANG.

BAND II.

Protokoll der Sitzung vom 27. April Seite 1165.
» » » » 11. Mai » 1345.
» » » » 8. Juni » 1537.
» » » » 22. » » 1617.
» » » » 13. Juli » 1817.
» » » » 27. » » 1971.
» » » » 12. October » 2283.

BERLIN.

EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

COMMISSIONSVERLAG von R. FRIEDLÄNDER & SOHN

N.W. KARLSTRASSE 11

1896.

Sitzung vom 27. April 1896.

Vorsitzender: Hr. E. Fischer, Vice-Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden verkündet die Herren:

Arnstein, Dr. Hugo, Jung-Woschitz;
Piesch, Oscar, Wien;
Weyl, Dr. C., Mannheim;
Labhard, Hans, } Mülhausen i. E.;
Epstein, Stan., }

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Lasham, J. John Edward, Victoria Brewery, Monmouthshire, Newport (durch G. E. Brown und J. H. Millar);

Haeffner, Martin, Löwenstrasse 41, Wandsbeck (durch G. Zebel und C. Göpner);

Kurnatowski, V., Cullmannstr. 34, Zürich-Oberstrass (durch F. P. Treadwell und E. Bamberger);

Lubberger, Hans, Lessingstr. 12, Freiburg i. B. (durch C. Willgerodt und A. Edinger);

Clauser, Robert, Technische Hochschule, Wien IV (durch H. von Perger und A. Bauer);

Cajar, Hermann, Memelerstr. 47 II, Berlin
Cebrian, Franz, Grolmannstrasse 15 II, } Charlottenburg } (durch A. Bistrzycki und H. Finkenbeiner).
Kohlhammer, Erich, Berlinerstr. 45,

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

774. Otto, Rob. Anleitung zur Ausmittelung der Gifte und zur Erkennung der Blutflecken bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen. 7. Aufl. Braunschweig 1896.

775. Pawlewski, Br. Podręcznik analisy chemiczno-technicznej. Cześć I. Lwow 1896. (Handbuch der chemisch-technischen Analyse. I. Theil. Lemberg.)

Der Vorsitzende:
E. Fischer.

Der Schriftführer:
A. Pinner.

Mittheilungen.

211. Th. Curtius und H. Clemm: Ersatz von Carboxyl durch Amid in mehrbasischen Säuren.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 2. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Anknüpfend an die von dem Einen von uns entdeckte Reaction[1]), dass in allen einbasischen Säuren Carboxyl durch Amid leicht und glatt ersetzt werden kann, wenn man ihre Azide $R.CON_3$ zunächst darstellt, haben wir diese Untersuchungen auf eine Reihe von mehrbasischen Fettsäuren, namentlich auf Glutarsäure, Korksäure Azelaïnsäure, Sebacinsäure, Tricarballylsäure übertragen, hauptsächlich, um auf anderen Wegen nicht, oder nur schwierig darstellbare Polyaminbasen zu gewinnen.

In Bezug auf Korksäure ergab sich so Folgendes:

$$(CH_2)_6{<}^{COOH}_{COOH} \rightarrow (CH_2)_6{<}^{CO_2C_2H_5}_{CO_2C_2H_5} \rightarrow (CH_2)_6{<}^{CONHNH_2}_{CONHNH_2}$$

Säure. Ester. Hydrazid.

$$\rightarrow (CH_2)_6{<}^{CON_3}_{CON_3} \rightarrow (CH_2)_6{<}^{NHCO_2C_2H_5}_{NHCO_2C_2H_5} \rightarrow (CH_2)_6{<}^{NH_2}_{NH_2}$$

Azid. Hexamethylenurethan. Hexamethylendiamin.

Korksäurehydrazid, $(CH_2)_6(CONHNH_2)_2$.

Zu $2^1/_2$ Molekülen nahezu siedenden Hydrazinhydrates lässt man 1 Mol. Korksäureester am Rückflusskühler fliessen. Die nach dem Erkalten erstarrte Masse wird wie Benzhydrazid[2]) gereinigt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Farblose Blätter vom Schmp. 185—186°. In kaltem Wasser und Alkohol schwer löslich.

Analyse: Ber. für $C_8H_{18}N_4O_2$.
Procente: C 47.5, H 8.9, N 27.7.
Gef. » » 47.8, » 8.3, » 27.4.

Korksäureazid, $(CH_2)_6(CON_3)_2$.

Korksäurehydrazid wird in viel Wasser gelöst, $2^1/_2$ Moleküle Natriumnitrit zugegeben und die Lösung mit Essigsäure angesäuert. Das Azid scheidet sich im Verlauf von kurzer Zeit krystallinisch aus. Der mit Eiswasser ausgewaschene Niederschlag wird im Vacuum getrocknet. Farblose Nadeln vom Schmp. etwa 25°. Unlöslich in Wasser. Leicht löslich in den übrigen Mitteln. Besitzt angreifenden

[1]) Diese Berichte **27**, 778; Journ. prakt. Chem. [2] **50**, 289 ff.

[2]) Journ. prakt. Chem. [2] **50**, 295.

Geruch. Verpufft trocken lebhaft unter Detonation beim Erwärmen. Ist flüchtig.

Hexamethylendiäthylurethan, $(CH_2)_6(NHCOC_2H_5)_2$.

Das trockene Azid wird am Rückflusskühler mit absolutem Alkohol gekocht, bis die Stickstoffentwicklung aufgehört hat. Die Reaction vollzieht sich schon bei gelindem Erwärmen. Der Alkohol wird abdestillirt, der erstarrte Rückstand aus Alkohol oder Ligroïn umkrystallisirt. Farblose Nadeln vom Schmp. 84°. Unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol, schwierig in Ligroïn.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{24}N_2O_4$.

Procente: N 11.1.

Gef. » » 10.8.

Salzsaures Hexamethylendiamin, $(CH_2)_6(NH_2HCl)_2$.

Hexamethylendiäthylurethan wird mit concentrirter Salzsäure im Rohr einige Stunden auf 100° erhitzt. Nach dem Oeffnen des Rohres entweicht Kohlensäure in Strömen. Die Lösung hinterlässt nach dem Eindampfen reines salzsaures Hexamethylendiamin, welches aus absolutem Alkohol umkrystallisirt wird. Farblose Nadeln, welche bei 270° noch nicht geschmolzen sind.

Analyse: Ber. für $C_6H_{18}N_2Cl_2$.

Procente: N 14.7.

Gef. » » 14.77.

Zur Darstellung der Basis wird das salzsaure Salz mit concentrirter Kalilauge zersetzt und mit Chloroform behandelt. Die durch Aetzkali getrocknete Lösung wird fractionirt. Wasserhelle Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch, welche zwischen 192—195° siedet. Erstarrt bei Zimmertemperatur zu farblosen Krystallblättern, welche gegen 40° schmelzen.

Dibenzoylhexamethylendiamin, $(CH_2)_6(NHCOC_6H_5)_2$.

Entsteht durch Schütteln der alkalisch gemachten Lösung des salzsauren Salzes mit Benzoylchlorid. Die Flocken werden aus Weingeist oder aus Benzol umkrystallisirt. Farblose Krystalle vom Schmp. 154—155°[1]).

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{24}N_2O_2$.

Procente: C 74.07, H 7.44, N 8.64.

Gef. » » 74.07, » 7.68, » 8.70.

[1]) Das von Garcia (Z. physiol. Chem. **17**, 543 ff.) aus Fleisch dargestellte sogenannte »Dibenzoylhexamethylendiamin« schmilzt bei 125°.

212. H. Schmidtmann: Ueber einige Derivate des Malonitrils.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 9. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Harries.)

Die von Hrn. F. Tiemann aufgefundene Verwandlung der Nitrile in Amidoxime habe ich auf das von L. Henry gefundene Malonitril[1]) übertragen und dabei sowohl ein Monoxim, wie ein Dioxim gewonnen, welche beide die bekannten Verwandlungen dieser Körperklasse zeigen. — Ferner habe ich die von Henry schon beobachtete saure Natur des Methylenwasserstoffs benutzt, um eine dritte Cyangruppe in das Malonitril einzuführen, und es ist mir dadurch gelungen, das so lange gesuchte Cyanoform darzustellen. — Endlich konnte ich aus demselben Grunde das Malonitril mit Diazobenzol combiniren.

Cyanäthenylamidoxim, $CN . CH_2 . C\begin{cases} NH_2 \\ N . OH \end{cases}$.

Löst man 5 g Malonitril in 5 ccm absolutem Alkohol und fügt zuerst eine wässrige Lösung von 5.25 g Hydroxylaminchlorhydrat (in 8 ccm Wasser) und dann eine ebenfalls concentrirte Lösung von Kaliumbicarbonat (in 20 ccm Wasser) in kleinen Portionen hinzu, so tritt unter Erwärmung und Kohlensäureentwicklung die Reaction nach folgender Gleichung ein:

$$CH_2 : (CN)_2 + NH_2(OH) . HCl + KHCO_3 = CO_2 + H_2O + KCl + CN . CH_2 . C\begin{cases} NH_2 \\ N . OH \end{cases}.$$

Beim Erkalten des obigen Gemisches scheiden sich dünne langgestreckte, sechsseitige, mikroskopisch kleine Blättchen aus. Hat die Kohlensäureentwicklung nach einigen Stunden aufgehört, so wird der Niederschlag abfiltrirt, mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Das Cyanäthenylamidoxim ist leicht löslich in warmen Wasser, absolutem Alkohol, schwerer in Aether, Benzol, Chloroform, unlöslich in Ligroïn. Es schmilzt zwischen 124—127° unter Bräunung und Blasenentwicklung zu einer zähen Masse.

Analyse: Ber. für $C_3H_5N_3O$.

Procente:	C	36.36,	H	5.05,	N	42.42.
Gef.	»	» 36.14,	»	5.12,	»	42.57.

Das Cyanäthenylamidoxim ist wenig beständig. Beim Kochen mit Wasser zersetzt es sich unter Ammoniakentwicklung, ebenso an feuchter Luft, wobei schliesslich eine zähe, schwarzbraune Masse zurückbleibt. Beim schnellen Erhitzen verpufft es. Mit Fehling'scher Lösung giebt es den den Amidoximen eigenen schmutzig-grünen Nieder-

[1]) Henry, Compt. rend. 102, 1394 (1886).

schlag und mit Eisenchlorid die dunkle Rothfärbung. Mit Kupfersulfat erhält man eine smaragdgrüne Färbung und mit Quecksilberchlorid einen weissen flockigen Niederschlag.

Das Cyanäthenylamidoxim löst sich leicht in Basen und Säuren, und wird aus letzteren durch Soda wieder ausgeschieden. — Mit Salzsäure giebt es ein in feinen, seideglänzenden Nadeln krystallisirendes Salz, das in Wasser und Alkohol leicht, in Aether unlöslich ist.

Das Cyanäthenylacetylamidoxim, $CN.CH_2.C\begin{matrix}NH_2\\ \diagdown\!\!\diagup\\ NO.CO.CH_3\end{matrix}$, erhielt ich durch Eintragen von Cyanäthenylamidoxim in gut gekühltes Essigsäureanhydrid, wobei es sich sofort breiförmig abschied. Aus absolutem Alkohol krystallisirt es in weissen Nadeln, die bei 142° schmelzen und leicht löslich sind in Wasser, heissem Alkohol und Chloroform, schwer in Benzol und Aether, unlöslich in Ligroïn.

Analyse: Ber. für $C_5H_7N_3O_2$.

Procente: C 42.55, H 4.96, N 29.79.
Gef. » » 42.81, » 4.92, » 29.80.

Das Cyanäthenylbenzoylamidoxim, $CN.CH_2.C\begin{matrix}NH_2\\ \diagdown\!\!\diagup\\ NO.CO.C_6H_5\end{matrix}$ nach bekannten Methoden dargestellt, löst sich leicht in heissem absoluten Alkohol, schwer in siedendem Wasser, Aether, Benzol und ist unlöslich in Chloroform und Ligroïn. Es krystallisirt in weissen seideglänzenden, rechteckigen Blättchen, die zwischen 184—192° unter Blasenentwicklung zu einer braunen Masse schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_9N_3O_2$.

Procente: C 59.11, H 4.43, N 20.69.
Gef. » » 59.36, » 4.77, » 20.83.

Das Malonendiamidoxim, $CH_2:\left(C\begin{matrix}NH_2\\ \diagdown\!\!\diagup\\ N.OH\end{matrix}\right)_2$ wird erhalten, wenn man auf 5 g Malonitril in 5 ccm absolutem Alkohol 10.5 g Hydroxylaminchlorhydrat in 16 ccm Wasser und 15.2 g Kaliumbicarbonat in 40 ccm Wasser gelöst einwirken lässt. Wenn nach ca. 24 Stunden die Kohlensäureentwicklung aufgehört hat, so wird der ausgeschiedene Niederschlag abfiltrirt und mit wenig kaltem Wasser gewaschen. Die Mutterlauge, auf dem Wasserbade bei 50° eingedampft, giebt eine zweite, nicht unerhebliche Krystallisation, so dass die Gesammtausbeute ca. 80 pCt. der Theorie beträgt. Das Malonendiamidoxim ist leicht löslich in heissem Wasser und siedendem absoluten Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol, Ligroïn und Chloroform. Es schmilzt zwischen 163—167° unter Bräunung und Gasentwicklung. — Umkrystallisirt wurde es, indem zu der heissen, gesättigten Wasserlösung das gleiche Volumen absoluten Alkohols gegeben und das Ge-

misch in einer Kältemischung schnell abgekühlt wurde. Dann fällt das Malonendiamidoxim in feinen mikroskopischen Nädelchen aus, deren Aggregate makroskopisch wie Prismen aussehen.

Analyse: Ber. für $C_3H_8N_4O_2$.

Procente: C 27.27, H 6.06, N 42.42.

Gef. » » 27.43, » 6.48, » 42.57.

Das Malonendiamidoxim zersetzt sich beim Kochen mit Wasser und verpufft beim Erhitzen. Es löst sich leicht in Säuren und Alkalien und wird auf Sodazusatz aus ersteren wieder ausgeschieden. — Sein Hydrochlorat krystallisirt in langen, feinen Nadeln.

Mit Fehling'scher Lösung und Eisenchlorid giebt das Malonendiamidoxim die charakteristischen Amidoximreactionen. Kupfersulfat erzeugt eine smaragdgrüne Färbung, Silbernitrat eine schwach opalisirende Trübung, welche sich beim Kochen schwärzt, und Quecksilberchlorid bildet einen weissen flockigen Niederschlag.

Das Malonendiacetyldiamidoxim, $CH_2:\left(C<\begin{matrix}NH_2\\NO.CO.CH_3\end{matrix}\right)_2$

auf die gleiche Weise wie das Cyanäthenylacetylamidoxim dargestellt, ist leicht löslich in Alkohol, Wasser, siedendem Chloroform, wenig in Benzol und fast unlöslich in Ligroïn. Aus Alkohol fällt es in farblosen, flachen sechsseitigen, strahlig angeordneten Prismen aus, die unter Wasserverlust und Bräunung zwischen 153—159° schmelzen und in die folgende Verbindung übergehen:

Analyse: Ber. für $C_7H_{12}N_4O_4$.

Procente: C 38.89, H 5.56, N 25.92.

Gef. » » 38.70, » 5.84, » 25.76.

Das Malonendiazoximdiäthenyl, $CH_2:\left[C<\begin{matrix}N\\NO\end{matrix}>C.CH_3\right]_2$

entsteht durch längeres Erhitzen des Malonendiacetyldiamidoxims auf 160°. Die mit Alkohol aufgenommene und mit Thierkohle behandelte braune Schmelze liefert das Diazoxim als dünne sechskantige, farblose Täfelchen, die bei 92° zu sintern beginnen und bei 99° unzersetzt schmelzen. Sie lösen sich leicht in Wasser, Alkohol, Chloroform, Benzol, weniger in Aether und Ligroïn.

Analyse: Ber. für $C_7H_8N_4O_2$.

Procente: C 46.67, H 4.44, N 31.11.

Gef. » » 46.89, » 4.77, » 31.35.

Das Malonendibenzoyldiamidoxim,

$$CH_2:\left[C<\begin{matrix}NH_2\\NO.CO.C_6H_5\end{matrix}\right]_2$$

nach der Schotten-Baumann'schen Reaction dargestellt, bildet zwischen 183—185° unter Blasenentwicklung und Bräunung schmel-

zende, sich verfilzende, weisse Nadeln. Dieselben lösen sich leicht in siedendem Alkohol, wenig in Chloroform, Aether, Benzol und Wasser und sind unlöslich in Ligroïn. Für die Analyse wurde bei 100° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{16}N_4O_4$.

Procente:	C 60.00,	H 4.71,	N 16.47.
Gef. »	» 60.00, 59.86,	» 5.00, 4.85,	» 16.36.

Durch Kochen des Malonendibenzoyldiamidoxims mit 10 procentiger Natronlauge erhält man unter Wasserabspaltung das in langen, sich verfilzenden farblosen Nädelchen krystallisirende

Malonendiazoximdibenzenyl, $CH_2 : \left[C \begin{matrix} N \\ NO \end{matrix} C . C_6H_5 \right]_2$.

Dasselbe ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Ligroïn und fast unlöslich in Wasser. Es schmilzt bei 175°.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{12}N_4O_2$.

Procente:	C 67.10,	H 3.95,	N 18.42.
Gef. »	» 66.86,	» 4.09,	» 18.58.

Cyanoform.

Schon vor 24 Jahren wollen Pfankuch[1]) und Fairley[2]) das Cyanoform durch Einwirkung von Chloroform auf Cyankalium oder Cyansilber als krystallinische Substanz erhalten haben. Dagegen konnte Claus[3]), der diese Versuche wiederholte, das Resultat nicht bestätigen. In der That besitzt das Cyanoform ganz andere Eigenschaften als Fairley und Pfankuch ihm zugeschrieben haben. Ich habe dasselbe durch Einwirkung von Chlorcyan auf die Natriumsalze des Malonitrils erhalten. Henry hat zwar schon die saure Natur des Malonitrils erkannt, aber von den Salzen nur die Silberverbindung darstellt. Die Mononatriumverbindung erhält man leicht, indem man eine concentrirte alkoholische Lösung des Malonitrils mit der berechneten Menge Natriumäthylat versetzt; auf 1 g Nitril kommen 0.33 g Natrium in 10 ccm absolutem Alkohol gelöst. Nach kurzer Zeit beginnt die Krystallisation des Salzes, das mit Aether gewaschen und über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet die Formel $CNaH . (CN)_2$ hat.

Analyse: Ber. Procente: Na 26.13.
Gef. » » 25.69.

Wendet man an Stelle von einem Molekül Natriumäthylat die doppelte Menge an, so scheiden sich ebenfalls Krystalle ab, welche

[1]) Pfankuch, Journ. prakt. Chem. [2], 4, 38; ibi 6, 97.
[2]) Fairley, Ann. d. Chem. Supl. 3, 373.
[3]) Claus, Ann. d. Chem. 191, 35; diese Berichte 9, 225.

das Dinatriumsalz zu enthalten scheinen. Es ist mir aber nicht gelungen, dasselbe in reinem Zustande zu gewinnen.

Um die möglichst vollständige Abscheidung der Natriumverbindungen aus der alkoholischen Lösung zu bewirken, ist es zweckmässig, mit Aether zu versetzen.

Für die Bereitung des Cyanoforms ist die Isolirung der Natriumsalze aber garnicht nothwendig, man kann vielmehr das Chlorcyan direct auf die alkoholische Lösung derselben einwirken lassen. Da das Cyanoform selbst eine Säure ist, und deshalb ein Natrium für sich in Anspruch nimmt, so verfährt man zweckmässig in folgender Art: 1 g Malonitril wird in 2 ccm absolutem Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 0.66 g Natrium (2 Atome) in 30 ccm absolutem Alkohol gelöst, versetzt. In die durch Eis gekühlte Mischung leitet man dann Chlorcyan gasförmig ein, bis der Geruch desselben bleibt. Hierbei fällt Kochsalz aus und die Flüssigkeit nimmt eine röthliche Farbe an. Man dampft die filtrirte Lösung ein und laugt dann, um das unveränderte Malonitril zu entfernen, mit Aether aus und löst den Rückstand in absolutem Alkohol. Aus der mit Thierkohle behandelten und stark eingeengten Flüssigkeit fällt das Natriumcyanoform in feinen, farblosen baumartig gruppirten Nädelchen aus. Dieselben sind leicht löslich in Wasser, kochendem absoluten Alkohol und unlöslich in Aether, Chloroform und Benzol. Für die Analyse war es über Schwefelsäure getrocknet.

Analyse: Ber. für C_4NaN_3.

Procente: Na 20.35.

Gef. » » 20.27, 20.34.

Die Ausbeute beträgt ca. 70 pCt. der Theorie. Das Natriumcyanoform hat keinen Schmelzpunkt. Seine concentrirte wässrige Lösung giebt mit Kupfersulfat einen durchsichtigen, braunrothen, krystallinischen Niederschlag, der sich in warmem Wasser und Alkohol leicht löst. Mit Eisenchlorid erhält man eine röthlichbraune Lösung, aus der sich beim Kochen ein bräunlich-flockiger Niederschlag, wahrscheinlich Eisenhydroxyd, ausscheidet. Mit Quecksilberchlorid, Chlorcalcium und Bleiacetat entstehen keine Fällungen.

Silbercyanoform $CAg(CN)_3$ entsteht auf Zusatz von Silbernitrat zur wässrigen Lösung des Natriumcyanoforms. Es bildet einen weissen, käsigen Niederschlag, welcher in Salpetersäure, verdünnter und concentrirter Schwefelsäure unlöslich ist, sich aber wie Chlorsilber und Cyansilber in Ammoniak und Cyankalium löst und auf Säurezusatz wieder ausfällt. Am Licht färbt sich das Cyanoformsilber schwach bläulich. Salzsäure scheidet unter Bildung von ätherlöslichem freien Cyanoform Chlorsilber aus.

Analyse: Ber. für $CAg.(CN)_3$.

Procente: C 24.24, Ag 54.55.

Gef. » » 24.41, » 54.58.

Eine wässrige Lösung von Natriumcyanoform mit verdünnter Schwefelsäure versetzt bleibt scheinbar unverändert; schüttelt man aber mit Aether, so bilden sich unter geringer Erwärmung drei Flüssigkeitsschichten, von denen die mittelste, grünlich gefärbte, den grössten Theil des Cyanoforms enthält. Nach meiner Ansicht erklärt sich die Erscheinung so, dass sich das Cyanoform erst auf Aetherzusatz ausscheidet, und ist die unterste Schicht die wässrige schwefelsaure Lösung, die mittlere das freie Cyanoform und die dritte, darüberstehende eine ätherische Lösung des Letzteren. Dieselbe reagirt stark sauer und giebt alle Reactionen, die beim Natriumcyanoform erwähnt sind. Die grüne Farbe ist übrigens dem Cyanoform nicht eigentümlich, da sie beim Kochen mit Thierkohle verschwindet, durch Einwirkung der Luft aber bald wieder auftritt. Zur völligen Isolirung des Cyanoforms ist wiederholtes Ausäthern nöthig. Die vereinigten Auszüge wurden mit Chlorcalcium 24 Stunden getrocknet und dann soweit eingedampft, bis nur noch eine einheitliche, grünliche Flüssigkeit zurückbleibt. Dieselbe kann im Vacuum noch etwas weiter eingeengt werden, wird die Concentration aber zu gross, so verwandelt sich das Cyanoform in ein festes Product, welches bei langsamer Bildung braunrothe Krystalle und beim schnellen Verdampfen eine gelbe bis orange gefärbte, krystallinische Masse bildet. Da die Analysen des Rohproductes keine brauchbaren Zahlen gaben, und dasselbe auch durch Umkrystallisiren nicht gereinigt werden konnte, so kann ich über die Zusammensetzung nichts Sicheres angeben. Nach der Bildungsweise liegt die Vermuthung am nächsten, dass der Körper ein Polymeres des Cyanoforms ist.

Verbindung des Cyanoforms mit Aethylalkohol.

$$CH \cdot Cy_3 + C_2H_6O.$$

Wird die concentrirte ätherische Lösung des Cyanoforms mit dem 3-fachen Volumen absoluten Alkohols versetzt, dann gekocht, bis aller Aether verdampft ist, und bis zur Entfärbung mit Thierkohle behandelt, so krystallisiren beim Erkalten farblose, rechteckige Täfelchen aus von der Formel $CH \cdot Cy_3 + C_2H_5(OH)$. Für die Analyse wurden dieselben bei 100° getrocknet.

Ber. für $CH \cdot Cy_3 + C_2H_6O$.

Procente: C 52.55, H 5.11, N 30.66.

Gef. » » 52.69, » 5.35, » 30.83.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Raoult'schen Gefriermethode lieferte folgendes Resultat:

0.0924 g Substanz in 14.6 g Phenol gelöst gaben eine Depression von 0.415°, woraus sich das Molekulargewicht mit 116 statt 137 der Theorie berechnet.

Die zuerst gehegte Annahme, dass der Alkohol als Krystallalkohol fungire, wurde dadurch widerlegt, dass die Verbindung beim Um-

krystallisiren aus kochendem Wasser unverändert wieder ausfiel. Es muss also eine chemische Bindung zwischen Alkohol und Cyanoform eingetreten sein, welche auch noch mit dem Verhalten beim Erhitzen übereinstimmt. Im Capillarrohr färbt sich die Substanz nämlich beim raschen Erwärmen gegen 215° gelb und beginnt zugleich zu sintern, um zwischen 219—220° unter Blasenbildung zu schmelzen. Erhitzt man weiter oder hält die Temperatur längere Zeit auf 222°, so hört die Blasenentwicklung bald auf und die röthliche Flüssigkeit erstarrt zu einer rothbraunen Masse, welche beim Weitererhitzen nicht mehr zum Schmelzen gebracht werden konnte. Beim längeren Erhitzen auf 150° sublimirt ein Theil der Substanz. Fügt man zu einer alkoholischen Lösung der Alkoholverbindung des Cyanoforms die berechnete Menge Natriumhydrat, ebenfalls in absolutem Alkohol gelöst, so fällt auf Aetherzusatz Natriumcyanoform aus, welches durch die Analyse identificirt wurde.

Verbindung des Cyanoforms mit Methylalkohol,

$$CH \cdot Cy_3 + CH_4O.$$

Dieselbe wird ebenso wie die vorhergehende Verbindung dargestellt. Sie ist leicht löslich in Methylalkohol, Aethylalkohol, Wasser und Aether. Beim Erhitzen färbt sie sich gegen 205° gelblich und beginnt zu sintern, um bei 214—215° zu einer rothgelben Flüssigkeit unter Blasenentwicklung zu schmelzen. Die mit Methylalkohol aufgenommene und mit Thierkohle gereinigte Verbindung krystallisirt in platten, rhombischen, sich zweigartig aneinanderlagernden Täfelchen. Für die Analyse wurden dieselben bei 100° getrocknet.

Analyse: Ber. für $CH \cdot Cy_3 + CH_4O$.

Procente: N 34.15.

Gef. » » 34.06.

Wird der ätherische Auszug des Cyanoforms mit Amylalkohol eingedampft, so erhält man eine schöne, in feinen seideglänzenden Blättchen krystallisirende Verbindung, welche aber wegen Substanzmangels nicht weiter untersucht werden konnte.

Die Versuche durch Einwirkung von Chlorcyan auf Natrium- oder Silber-Cyanoform zu dem Tetracyankohlenstoff zu gelangen, missglückten vollständig, da keine Einwirkung mehr stattfand.

Phenylhydrazonmesoxalsäurenitril,

$$(CN)_2 \cdot C = N - NH \cdot C_6H_5.$$

Zur Darstellung dieses Körpers löste ich 1.72 g Kaliumhydrat in 20 ccm Wasser und fügte zu der durch Eiswasser gekühlten Lösung 2 g Malonitril, das sich nach einiger Zeit vollkommen auflöste. Zu diesem Gemisch liess ich dann unter Umschütteln ebenfalls gut gekühlte Diazobenzolnitratlösung hinzutropfen. Es scheidet sich zuerst ein schmutzigbraunes Harz und später ein schöner hellgelber, fein-

flockiger Körper aus. Bildet sich auf weiteren Diazobenzolzusatz kein Niederschlag mehr, so filtrirt man und trocknet den gut abgepressten Rückstand auf Thonplatten und über Schwefelsäure. Alsdann nimmt man ihn mit Benzol auf und kocht mit Thierkohle. Aus dem Filtrat scheidet sich dann das hellgelbe Phenylhydrazonmesoxalsäurenitril, welches ich analog der auf die gleiche Weise erhaltenen Phenylhydrazonmesoxalsäure als ein Hydrazon bezeichne, in dünnen, vierkantigen, rechteckigen Täfelchen aus. Dieselben schmelzen unter Braunfärbung und starker Blasenentwicklung zwischen 130—144°. Das Phenylhydrazon ist leicht löslich in Aethyl- und Methyl-Alkohol, siedendem Benzol, Aether, Eisessig, Aceton, schwer in Wasser und Petroläther.

Analyse: Ber. für $C_9H_6N_4$.

Procente: C 63.33, H 3.53, N 32.94.

Gef. » » 63.41, » 3.42, » 33.06.

Das Phenylhydrazonmesoxalsäurenitril ist fast unlöslich in Salzsäure, dagegen löslich in concentrirter Schwefelsäure, aus der es beim Verdünnen mit Wasser wieder ausfällt. Kaliumbichromat erzeugt mit der concentrirten Schwefelsäurelösung eine dunkelblaue Färbung, die olivengrün wird und beim Verdünnen verschwindet. Eisenchlorid giebt keine Färbung. Alkalien, wie auch Sodalösung, lösen das Phenylhydrazon mit röthlicher Farbe, auf Säurezusatz oder durch Kohlensäureeinleitung wird es aber wieder ausgeschieden. Wolle färbt es waschecht gelb.

213. W. Roth: Ueber β-Naphtylpiperidin und β-Naphtyl-α-pipecolin.

[Aus dem chemischen Institut der Universität zu Breslau].

(Eingegangen am 9. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Harries.)

Ueber das α-Naphtylpiperidin und eine neue Methode zu seiner Darstellung ist kürzlich[1]) berichtet worden; nach derselben Methode versuchte ich das β-Naphtylpiperidin und das β-Naphtyl-α pipecolin darzustellen, in beiden Fällen war die Ausbeute fast quantitativ. In Bezug auf das Theoretische verweise ich auf die vorhin citirte Arbeit über α-Naphtylpiperidin und begnüge mich damit, die angekündigten experimentellen Einzelheiten zunächst über β-Naphtylpiperidin nachzutragen.

β-Naphtylpiperidin: Im Verhältniss ihrer Molekulargewichte wurden je 8.5 g Piperidin und 14.4 g β-Naphtol in geschlossenen Röhren 4 Stunden auf 250—260 erhitzt. Das Reactions-

[1]) Diese Berichte 28, 3106.

product bildete eine ganz gleichmässig schwach gelblich gefärbte Krystallmasse und Wasser. Bei dem niedrigen Schmelzpunkt des β-Naphtylpiperidins konnte dieses durch einfaches Erhitzen herausgespült und durch wiederholtes Erwärmen mit verdünnter Natronlauge und schliesslich mit Wasser vom unangegriffenen β-Naphtol befreit werden. Darauf wurde die Base mehrmals in Aethylalkohol umkrystallisirt, wobei durch geeignete Manipulationen, wie durch Umrühren und Schütteln während des Durchgiessens durch das Filter, vermieden wurde, dass sie sich oberhalb ihrer Schmelztemperatur abschied. Die Krystalle, im Exsiccator über Chlorcalcium getrocknet, sind farblos, glänzend, färben sich jedoch bei längerem Aufbewahren an der Luft grau. Ihr Schmelzpunkt ist 56° (corr.), von Lellmann[1]), der aus β-Bromnaphtalin und Piperidin diese Base gefasst hatte, zu 57—58° angegeben. Leicht löslich in Aether, Benzol, Ligroïn, Chloroform, Aceton, Schwefelkohlenstoff, Aethylalkohol und Amylalkohol und zwar mit mehr oder weniger Fluorescenz, in Wasser unlöslich, aber mit Wasserdämpfen flüchtig.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{17}N$.

Procente: C 85.31, H 8.06, N 6.64.

Gef. » » 85.19, » 8.34, » 6.63.

Chlorhydrat: Durch Auflösen der Base in Salzsäure, worin sie leicht löslich, und durch Eindampfen auf dem Wasserbade wurden farblose Krystalle erhalten, die aus Wasser umkrystallisirt nach vorheriger Bräunung bei 214° schmolzen.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{17}NHCl$.

Procente: Cl 14.3.

Gef. » » 14.1 14.2.

Salpetersaures Salz liess sich wegen der leichten Zersetzlichkeit der erhaltenen Krystalle nicht weiter untersuchen.

Schwefelsaures Salz: Beim Auflösen der Base in verdünnter Schwefelsäure, worin sie nicht so leicht löslich wie in Salzsäure, erstarrt sogleich das schwefelsaure Salz, das aus Wasser sich umkrystallisiren lässt. Schmelzpunkt 105°.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{17}NH\,SO_4 + 3\,H_2O$.

Procente: SO_3 22.04

Gef. » » 21.86, 21.95, 22.02.

Das Platinsalz von Lellmann schon erhalten und charakterisirt als hellgelber Niederschlag von der Formel $(C_{15}H_{17}NHCl)_2PtCl_4 + 6\,H_2O$.

Das Goldsalz fällt auf Zusatz von Goldchlorid aus der stark salzsauren Lösung der Base als dunkelgelber Niederschlag aus, bleibt frei von reducirtem Gold und schmilzt bei 131—132°.

[1]) Diese Berichte **23**, 1383. Lellmann und Büttner.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{17}NHClAu.Cl_3 + 4\,H_2O$.
Procente: Au. 31.56.
Gef. » » 31.7, 31.6

Das Pikrat scheidet sich beim Versetzen der in Alkohol gelösten Base mit alkoholischer Pikrinsäure als krystallinischer, gelber Niederschlag aus, der aus Alkohol, in dem er auch in der Hitze schwer löslich ist, umkrystallisirt wurde. Das Pikrat — Schmelzpunkt 188° — ist in Wasser, Ligroïn unlöslich, in Aether, Benzol, Chloroform leicht löslich.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{17}NC_6H_2(NO_2)_3OH$.
Procente: N 12.72.
Gef. » » 12.60.

Ferrocyankaliumlösung liefert ein in farblosen Krystallen ausfallendes Ferrocyanat, das selbst dem directen Sonnenlichte ausgesetzt, sich kaum dunkler färbte, jedoch beim Erhitzen sich, ohne zu schmelzen, zersetzt.

Das Quecksilbersalz wurde trotz vieler Versuche immer nur als Oel erhalten.

Kaliumbichromat bewirkt Verharzung, Chlorzink einen weissen Niederschlag.

Auch das β-Naphtylpiperidin wurde reducirt, wie die entsprechende α-Verbindung, in ganz derselben Weise — entsprechend den Bamberger'schen Versuchen — wurde eine kochende Lösung von 15 g β-Naphtylpiperidin in 180 g absolutem Amylalkohol zu 20 g Natrium hinzugegeben, das in einem langhalsigen, mit Rückflusskühler versehenen Rundkolben bis fast zum Schmelzen erhitzt war. Die Reaction wird durch Wärmezufuhr in Gang gehalten, derart, dass der Alkohol in ständigem Sieden bleibt, und nach Beenden der Reaction wird noch heiss der Kolbeninhalt in Wasser gegossen, um die Bildung von festem Natriumamylat zu verhindern. Die amylalkoholische Schicht, in der sich der grössere Theil der Base befindet, wird abgehoben, mit conc. Salzsäure angesäuert und der Amylalkohol bis zur beginnenden Krystallausscheidung abdestillirt. Der Rückstand, mit verdünnter Salzsäure aufgenommen, wurde zur Entfernung des Amylalkohols noch wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Darauf wurde die Base durch Natronlauge in Freiheit gesetzt, in niedrigsiedendem Ligroïn — Bamberger[1]) hatte Ligroïn statt Aether empfohlen — gelöst und nach stundenlangem Einleiten von Kohlensäure, die von Spuren von Salzsäure befreit ist, von ausgeschiedenen Carbonaten der entstandenen stärkeren Base abfiltrirt. Es hinterblieb nur ein sehr geringer Rückstand, der einer Untersuchung nicht zugänglich war. In Uebereinstimmung mit den Erfahrungen Bamberger's über die

[1]) Diese Berichte 22, 1296.

Reduction tertiärer β-Basen waren bei der Reduction von β-Naphtylpiperidin nur Spuren von einer starken, Kohlensäure fixirenden Base entstanden. Nach Abdestilliren des Ligroïns wurde die Base durch Aetzkali getrocknet und bildete ein gelbbraunes dickflüssiges Oel.

Tetrahydro-β-Naphtylpiperidin, ein klares, gelbliches Oel, das an der Luft und am Licht sich dunkler färbt, eine schwache Base ohne Wirkung auf Pflanzenfarbstoffe, an der Luft nicht rauchend, Kohlensäure nicht anziehend, von nicht starkem, aber unangenehmen Geruch. In Wasser ist diese Base unlöslich, verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen, leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, wirkt auf Silberlösungen reducirend, ohne physiologische Wirkung. In einer Retorte mit einem abgekürzten Kohlensäurethermometer destillirt, siedet die Base bei 749 mm Bar. bei 270—278°, d. h. die Hauptmasse bei 274—276° (corr.), bei einem Druck von 24 mm bei 190—196° (corr.).

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{21}N$.

Procente: C 83.72, H 9.77.

Gef. » » 83.95 83.45 « 10.14 9,85.

Das Chlorhydrat, durch Auflösen der Base in Salzsäure, Eindampfen, Aufnehmen des Rückstandes mit Alkohol und Versetzen mit Aether erhalten, bildet farblose glänzende Krystalle vom Schmelzpunkt 210—211°.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{21}NHCl$.

Procente: C 71.57. H 8.75 Cl 14.11

Gef. » » 71.62 H 8.72 Cl 14.18.

Ein schwefelsaures Salz konnte nicht erhalten werden, das Quecksilberdoppelsalz entstand immer in Form eines Oeles.

Platindoppelsalz entstand als hellgelber Niederschlag, der sich beim Kochen mit Wasser, wie mit Salzsäure zersetzt. Schmelzpunkt 156—159°.

Analyse: Ber. für $(C_{15}H_{21}NHCl)_2PtCl_4 + 3H_2O$.

Procente: Pt 21.77.

Gef. » » 21.75, 21.88.

Goldsalz, flockiger, gelber Niederschlag, der aus concentrirter Salzsäure umkrystallisirt bei 135° schmilzt.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{21}NHClAuCl_3$.

Procente: Au 35.44,

Gef. » » 35.12, 35.43.

Pikrat, ebenso dargestellt, wie das Pikrat des β-Naphtylpiperidins, zeigt es dieselben Löslichkeitsverhältnisse, schmilzt jedoch bei 166°, 22° also niedriger.

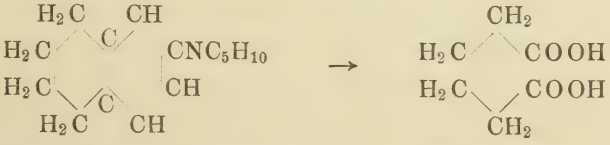
Analyse: Ber. für $C_{15}H_{21}NC_6H_2(NO_2)_3OH$.

Procente: N 12.60,

Gef. » » 12.78.

Ferrocyankalium liefert ein unbeständiges, sich bald zersetzendes Ferrocyanat mit Tetrahydro-β-Naphtylpiperidin.

β-Naphtylpiperidin lieferte bei der Reduction als tertiäre β-Base ausschliesslich aromatisches Tetrahydro-β-naphtylpiperidin d. h. die 4 bei der Reduction aufgenommenen Wasserstoffatome waren in den nicht substituirten, stickstofffreien Kern eingetreten. Aus dem Verhalten der Base konnte schon ihre aromatische Natur gefolgert werden, bewiesen wurde sie durch die Oxydation vermittelst Kaliumpermanganat. Zu diesem Zwecke wurde 1.5 g der Base in 150 ccm Wasser suspendirt und Sodalösung hinzugegeben. Hierzu wurde langsam eine Lösung von 10 g Kaliumpermanganat derart gegossen, dass neue Mengen erst hinzugefügt wurden, wenn das Oxydationsmittel verbraucht war. Nach Beenden der Reaction wurde vom Braunstein abfiltrirt, dieser wiederholt mit Wasser ausgekocht und die mit Salzsäure neutralisirten Filtrate eingeengt. Nachdem die Flüssigkeit alkalisch gemacht war, um die der Oxydation entgangene Base mit Aether aufzunehmen, wurde angesäuert und nun solange mit Aether ausgeschüttelt, als dieser noch von der entstandenen Säure aufnahm. Da der Aether die zu isolirende Säure schwieriger löst, als Wasser, so muss die Extraction sehr oft — im vorliegenden Falle 29 mal — wiederholt werden. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibt ein hellgelber Rückstand, welcher aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt bei 149° schmolz. Es war also bei der Oxydation normale Adipinsäure entstanden.



Ar. Tetrahydro-β-naphtylpiperidin. Adipinsäure.

Die Identität des entstandenen Oxydationsproductes mit Adipinsäure wurde noch durch die Darstellung des so charakteristischen Kupfersalzes erwiesen. Neben Adipinsäure war, wie bei der Oxydation anderer aromatischer Hydroderivate, noch Oxalsäure entstanden, die nach dem Ausschütteln mit Aether, der nur die Adipinsäure aufnimmt, durch Ausfällen als Calciumoxalat nachgewiesen wurde.

Durch diesen Verlauf der Oxydation durch die physiologische Untersuchung seitens Hrn. Prof. Geppert — die Base zeigte keine Mydriasis — sowie durch die sonstigen Eigenschaften, schwache Basicität, Reductionsvermögen des Tetrahydro-β-naphlylpiperidins, ist sein aromatischer Charakter ausser Frage gestellt.

Der Versuch, Jodmethyl mit β-Naphtylpiperidin zu einer quaternären Verbindung durch mehrstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade zu vereinigen, führte zu keinem Resultat.

Um die Anwendbarkeit der dieser Arbeit zu Grunde liegenden Methode zu prüfen, wurde versucht, α-Nitro-β-naphtylpiperidin durch Erhitzen von α-Nitro-β-naphtol, das nach Stenhouse und Groves[1]) aus α-Nitroso-β-Naphtol dargestellt war, mit Piperidin im Verhältniss ihrer Molekulargewichte auf etwa 110° zu gewinnen. Das Reactionsproduct — eine braune krystallinische Masse — wurde in Salzsäure gelöst, daraus durch Natronlauge gefällt und mit Aether aufgenommen. Nach Abdestilliren des Aethers hinterblieb eine etwas schmierige, braune Masse, die trotz mehrerer Versuche nicht in guten Krystallen zu erhalten war. Das α-Nitro-β-naphtylpiperidin bildet, entsprechend seiner schwachen Basicität, weder ein Pikrat, noch ein Platindoppelsalz, in ätherischer Lösung zeigt es grüne Fluorescenz, während seine salzsaure Lösung dunkelroth ist; sein Verhalten ist also ganz und gar ähnlich dem α-Nitro-α-naphtylpiperidin.[2])

Auch das nächste Homologe des β-Naphtylpiperidins, das β-Naphtyl-α-pipecolin liess sich nach dieser Methode darstellen, während nach Lellmann'scher Methode am Stickstoff substituirte Derivate des α-Pipecolins nicht erhalten werden konnten. Durch vierstündiges Erhitzen von je 14.4 g β-Naphtol mit 9.9 g α-Pipecolin, das nach Bunzel[3]) dargestellt war — entsprechend den Molekulargewichten — auf 250—260° erhielt man ein röthliches Oel, und am Auftreten von Wasser an der Oberfläche desselben sah man, dass die Reaction zwischen β-Naphtol und α-Pipecolin folgendermaassen verlaufen war:

$$C_{10}H_7\overset{\beta}{O}H + C_5H_9N\overset{\alpha}{H}CH_3 = H_2O + C_{10}H_7NC_5H_9\overset{\alpha}{C}H_3$$

Das Reactionsproduct wurde in Aether gelöst und zur Entfernung noch unveränderten β-Naphtols wiederholt mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt. Hierauf wurde die Base dem Aether mit Salzsäure entzogen, dann wieder durch Natronlauge in Freiheit gesetzt und mit Aether aufgenommen. Nach dem Trocknen über Aetzkali und Abdestilliren des Aethers hinterblieb das β-Naphtyl-α-pipecolin als röthliches Oel.

β-Naphtyl-α-pipecolin, ein schweres, gelbliches Oel, das sich an der Luft und am Lichte sehr wenig verändert, in der Kälte leicht zu einer farblosen Krystallmasse erstarrt. Es ist in Wasser unlöslich, in Mineralsäuren und den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, fast geruchlos. Unter einem Drucke von 10 mm ging die Base constant bei 186—190° über (corr.).

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{19}N$.

	Procente:	C 85.33,		H 8.45,	
Gef.	»	» 85.01,	85.41,	» 8.78,	8.62.

[1]) Ann. d. Chem. 189, 146. [2]) Lellmann, diese Berichte 23, 1383.
[3]) Inaug.-Diss. Guben 1891, 39.

Chlorhydrat: Durch Auflösen der Base in Salzsäure, Eindampfen und Aufnehmen des Rückstandes in Alkohol und Versetzen mit Aether in Form von farblosen, kleinen glänzenden Krystallen.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{19}NHCl$.

Procente: Cl 13.5.

Gef. » » 13.3.

Ein schwefelsaures Salz konnte nicht erhalten werden, ebenso kein Quecksilberdoppelsalz, das immer, wie bei den vorher beschriebenen Basen, als Oel ausfiel.

Platindoppelsalz, ein wenig charakteristischer, hellgelber Niederschlag, der sich nicht umkrystallisiren liess. Schmelzpunkt 145°. Es ist dem entsprechenden Salz des β-Naphtylpiperidins auch in seinem Krystallwassergehalt ganz analog.

Analyse: Ber. für $(C_{16}H_{19}NHCl)_2PtCl_4 + 6H_2O$,

Procente: Pt 20.11.

Gef. » » 20.16, 20.15.

Goldsalz fiel aus der concentrirten salzsauren Lösung der Base in Form eines anfangs klebrigen, dann fester werdenden gelben Klumpens aus, liess sich nicht umkrystallisiren, es schied sich bei den Versuchen dazu immer als Oel ab.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{19}NHClAuCl_3 + 9H_2O$.

Procente: An 27.04,

Gef. » » 27.01, 27.06.

Pikrat, ebenso dargestellt, wie die vorher beschriebenen Pikrate, wurde aus verhältnissmässig viel Alkohol umkrystallisirt und zeigte dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie diese. Schmelzpunkt 153—154°.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{19}NC_6H_2(NO_2)_3OH$.

Procente: N 12.3.

Gef. » » 12.2.

Mit Ferrocyankalium entsteht auch ein Ferrocyanat, ein weisser krystallinischer Niederschlag.

Mit Chlorzink bildet β-Naphtyl-α-pipecolin einen etwas charakteristischeren Niederschlag als β-Naphtylpiperidin.

Mit Kaliumbichromat tritt Verharzung ein.

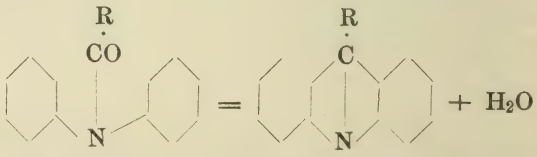
214. Amé Pictet und A. Hubert: Ueber eine neue Synthese der Phenanthridinbasen.

(Eingegangen am 11. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

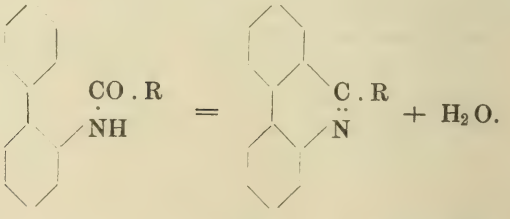
Zur Darstellung der Basen der Phenanthridinreihe sind bis jetzt zwei synthetische Methoden bekannt gegeben worden. Erstere beruht auf der pyrogenen Condensation der Benzylidenverbindungen der primären aromatischen Amine. So wurden das Phenanthridin selbst aus Anilin[1]), zwei in einem der Benzolkerne methylirte Phenanthridine aus *o*- und *p*-Toluidin und die beiden Chrysidine aus α- und β-Naphtylamin[2]) gewonnen.

Auf einem zweiten Wege ist das Phenanthridin von Graebe und Wander[3]) durch Zinkstaubdestillation des zuerst von ihnen aus Diphenaminsäure und Kaliumhypobromit dargestellten Phenanthridons erhalten worden.

Im Nachfolgenden theilen wir ein drittes Verfahren mit, welches sich zur Darstellung sowohl des Phenanthridins als auch seiner im Pyridinkern durch Kohlenstoffradicale substituirten Derivate eignet. Wie wir gefunden haben, bilden sich diese Verbindungen mit Leichtigkeit durch Wasserabspaltung aus den Säurederivaten des *o*-Aminobiphenyls. Dieser Vorgang entspricht der bekannten Bernthsen'schen Synthese der Acridine aus Diphenylamin und scheint einer ebenso allgemeinen Anwendbarkeit fähig zu sein. In gleicher Weise wie die Acyldiphenylamine durch Wasserentziehung in Acridine übergehen,



so werden die isomeren Acyl-*o*-aminobiphenyle in Phenanthridine übergeführt:



[1]) Pictet u. Ankersmit, diese Berichte 22, 3339 u. Ann. d. Chem. 266, 138.

[2]) Pictet und Erlich, Ann. d. Chem. 266, 153.

[3]) Ann. d. Chem. 276, 250.

Da das *o*-Aminobiphenyl jetzt nach dem Verfahren von Graebe und Rateanu[1]) leicht erhalten werden kann, so ist in der vorliegenden Reaction ein bequemer Weg zur Gewinnung der Phenanthridinbasen gegeben. Die Einführung der verschiedenen Säureradicale in die Aminogruppe des Aminobiphenyls erfolgt ohne Schwierigkeit nach den üblichen Methoden. Die so erhaltenen Anilide sind schön krystallisirte, unzersetzt destillirende Substanzen. Zu ihrer Condensation eignet sich am besten, wie bei der Bernthsen'schen Synthese, das Chlorzink. Das Gemisch des Anilids mit der 3—4fachen Menge Chlorzink wird auf dem Sandbade langsam auf 250—300° erhitzt und auf dieser Temperatur so lange erhalten, bis die Gasentwicklung aufgehört hat, was nach anderthalb bis zwei Stunden der Fall ist. Dann wird die Reactionsmasse in warmer verdünnter Salzsäure gelöst, die von einer kleinen Menge harziger Producte abfiltrirte Lösung mit Natronlauge im grossen Ueberschuss versetzt, und die Base durch Schütteln mit Aether extrahirt.

Nach diesem Verfahren haben wir folgende Körper dargestellt:

Phenanthridin.

Durch zweistündiges Kochen des Aminobiphenyls am Rückflusskühler mit einem Ueberschuss von Ameisensäure, Abdestilliren der unverbrauchten Säure und Krystallisiren des bald erstarrenden Rückstandes aus verdünntem Alkohol, wird das *o*-Formaminobiphenyl in langen, weissen, bei 75° schmelzenden Nadeln erhalten; es löst sich sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, etwas in kaltem, ziemlich reichlich in kochendem Wasser.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{11}NO$.

Procente: C 79.19, H 5.58, N 7.11.

Gef. » » 78.97, » 5.42, » 7.45.

Durch Schmelzen mit Chlorzink wird es nach folgender Gleichung in Phenanthridin übergeführt:

$$\begin{matrix} C_6H_5 & COH \\ C_6H_4 & NH \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_4 & CH \\ C_6H_4 & N \end{matrix} + H_2O.$$

Zur Reinigung wird die in der angegebenen Weise durch Aether extrahirte Base in Salzsäure gelöst und mit Sublimatlösung in grossem Ueberschuss versetzt; das Phenanthridin wird so in Form seines unlöslichen Quecksilberdoppelsalzes vollständig niedergeschlagen, während eine geringe Quantität Aminobiphenyl (durch Kohlenoxydabspaltung aus der Formylverbindung zurückgebildet) in Lösung bleibt. Das abfiltrirte Chlormercurat löst man darauf in heisser verdünnter Salzsäure wieder auf und zerlegt es mit Schwefelwasserstoff. Die so erhaltene, fast farblose, blau fluorescirende Lösung des Chlorhydrats

[1]) Ann. d. Chem. 279, 266.

wird zur Trockne eingedampft und das Salz noch durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt; es bildet kleine, ganz farblose Nadeln[1]).

Die aus dem Chlorhydrat durch Natriumcarbonat in Freiheit gesetzte Base ist identisch mit dem aus Benzylidenanilin gewonnenen Phenanthridin. Sie krystallisirt aus heissem, verdünnten Alkohol in weissen Nadeln vom Schmp. 104°. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist sie leicht löslich, in Wasser sehr wenig. Die wässrige Lösung zeigt eine schwache blaue Fluorescenz. Auch der Schmelzpunkt des charakteristischen, in langen weissen Nadeln krystallisirenden Quecksilberdoppelsalzes wurde wie früher bei 197° gefunden.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_9N$.

Procente: C 87.15, H 5.03.

Gef. » » 86.90, » 5.17.

ms-Methylphenanthridin.

Das *o*-Acetaminobiphenyl ist bereits von Graebe und Rateanu beschrieben worden. Es entsteht leicht durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Aminobiphenyl und bildet farblose Prismen, die bei 117° schmelzen; es siedet unzersetzt bei 335° (uncorr.).

Die Chlorzinkschmelze führt es in *ms*-Methylphenanthridin über:

$$\begin{matrix} C_6H_5 & CO \cdot CH_3 \\ C_6H_4 \cdot NH \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_4 \cdot C \cdot CH_3 \\ C_6H_4 \cdot N \end{matrix} + H_2O.$$

Die gebildete Base wird in gleicher Weise wie das Phenanthridin isolirt und durch Umkrystallisiren ihres sehr schwer löslichen Quecksilbersalzes gereinigt. Aus der Lösung des Chlorhydrats wird sie durch Natriumcarbonat als ein nicht erstarrendes Oel abgeschieden. Dasselbe wurde in Aether aufgenommen, mit Kali getrocknet und nach Verjagen des Aethers der Destillation unterworfen. Bei einer über 360° liegenden Temperatur ging das Methylphenanthridin als eine farblose, dicke Flüssigkeit über, welche nach wenigen Augenblicken zu einer harten weissen Krystallmasse erstarrte.

Der Körper ist in kaltem Alkohol sehr leicht löslich und wird daraus durch Zusatz von Wasser ölig gefällt, auch wenn die beiden Flüssigkeiten vorher stark abgekühlt worden sind. In Aether, Benzol und Chloroform löst es sich auch sehr leicht, krystallisirt aber beim

[1]) Die hellgelbe Farbe, welche Pictet und Ankersmit bei den Salzen des Phenanthridins aus Benzylidenanilin bemerkten, ist bei Präparaten anderen Ursprungs nicht mehr beobachtet worden, und rührte offenbar von einer schwer zu beseitigenden Verunreinigung her. Die Salze der bis jetzt dargestellten Phenanthridinbasen mit farblosen Säuren sind in reinem Zustande ebenfalls farblos.

Verdunsten des Lösungsmittels nicht. Von Wasser wird er bei Siedehitze etwas aufgenommen, scheidet sich beim Erkalten ebenfalls in Form von Oeltropfen aus.

Das einzige Lösungsmittel, welches sich zum Umkrystallisiren des Methylphenanthridins geeignet erwies, ist Ligroïn, worin dasselbe in der Kälte ziemlich, in der Wärme reichlich löslich ist. Durch Erkalten der warm bereiteten Lösung wird es in kleinen, weissen Nadeln erhalten, die bei 85° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}N$.

Procente: C 87.05, H 5.70, N 7.25.

Gef. » » 86.73, » 5.58, » 7.37.

Es wurden folgende Salze dargestellt:

Das Chlorhydrat ist in kaltem Wasser nur wenig löslich, in kochendem ziemlich leicht, und krystallisirt daraus in langen, weissen, wasserfreien Nadeln, die bei 285° schmelzen; die wässrige Lösung fluorescirt blau. Auch aus Alkohol, worin es in der Kälte sehr wenig löslich ist, kann das Salz umkrystallisirt werden.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}N.HCl$.

Procente: Cl 15.43.

Gef. » » 15.33.

Das Nitrat und das Sulfat sind in Wasser leicht löslich; ihre wässrigen Lösungen zeigen ebenfalls eine schwache blaue Fluorescenz.

Das Chlorplatinat bildet, aus heisser verdünnter Salzsäure umkrystallisirt, lange fleischfarbene Nadeln, welche 2 Mol. Wasser enthalten und den Schmelzpunkt 272° besitzen.

Analyse: Ber. für $(C_{14}H_{11}N.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$.

Procente: H_2O 4.33, Pt 24.46.

Gef. » » 4.37, » 24.79.

Das Chloraurat wird aus kochendem Wasser in kleinen hellgelben Nadeln erhalten. Schmp. 163—164° unter Zersetzung.

Das Chlormercurat ist in Wasser in der Kälte so gut wie unlöslich und löst sich auch schwer beim Erwärmen. Aus der heissen Lösung sowie aus kochendem Alkohol krystallisirt es in weissen Nadeln, die bei 247° schmelzen.

Das Dichromat scheidet sich aus seiner heissen wässrigen Lösung in Form prachtvoller orangegelber Nadeln; bei 270° ist es noch nicht geschmolzen.

Das Pikrat krystallisirt aus siedendem Wasser, worin es sehr schwer löslich ist, in kleinen sternförmig gruppirten, gelben Nadeln; dieselben schmelzen bei 233° unter Zersetzung.

Das Jodmethylat entsteht durch kurzes Erwärmen der Base mit Jodmethyl im Einschlussrohr bei 100°. Das gelbe Reactionsproduct kann aus Wasser oder Alkohol umkrystallisirt werden. In

diesen beiden Lösungsmitteln löst es sich in der Wärme ganz farblos auf; beim Erkalten scheidet sich das Salz in Nadeln ab, welche die ursprüngliche, lebhaft gelbe Farbe wieder besitzen. Schmp. 246—247° unter Zersetzung.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}N.CH_3J$.

Procente: J 37.81.

Gef. » » 37.97.

Die wässrige Lösung des Jodmethylats giebt durch Zusatz eines Alkalis einen weissen Niederschlag des in Wasser unlöslichen, in Aether leicht löslichen Methylhydrats.

ms-Aethylphenanthridin.

Das zur Darstellung dieser Base nöthige *o*-Propionaminobiphenyl haben wir durch Vermischen des Aminobiphenyls mit überschüssigem Propionsäureanhydrid und Destilliren des Productes bereitet. Bei etwa 350° geht das Anilid als ein farbloses Oel über, welches in der Vorlage erstarrt. Durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol oder aus Ligroïn wird es in Form langer, weisser, glänzender Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt bei 65° liegt. Der Körper ist in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform leicht, in Ligroïn wenig, in Wasser nicht löslich.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{15}NO$.

Procente: C 80.00, H 6.67, N 6.22.

Gef. » » 79.89, » 6.54, » 6.46.

Das daraus erhaltene und in der angegebenen Weise isolirte *ms*-Aethylphenanthridin

$$\begin{matrix} C_6H_4 . \underset{\cdot\cdot}{C} . C_2H_5 \\ C_6H_4 . N \end{matrix}$$

ist in allen seinen Eigenschaften dem Methylphenanthridin sehr ähnlich. Wie dieses, scheidet es sich aus den meisten Lösungsmitteln ölig ab und konnte nur aus warmem Ligroïn umkrystallisirt werden. Wir bekamen so flache, weisse, concentrisch gruppirte Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 54—55° beobachtet wurde. Der Körper ist bei hoher Temperatur unzersetzt destillirbar.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{13}N$.

Procente: C 86.96, H 6.28, N 6.76.

Gef. » » 86.69, » 6.45, » 6.82.

Das Chlorhydrat ist im Gegensatz zum entsprechenden Salze des Methylphenanthridins in Wasser und Alkohol leicht löslich; aus seiner alkoholischen Lösung wird es durch Zusatz von Aether in kleinen, weissen, bei 205° schmelzenden Nadeln gefällt. Seine wässrige Lösung fluorescirt schwach blau.

Das Chlorplatinat ist in warmer verdünnter Salzsäure schwer löslich und krystallisirt daraus in kleinen gelben Nadeln; dieselben enthalten 2 Mol. Krystallwasser und schmelzen bei 241—242°.

Analyse: Ber. für $(C_{15}H_{13}N \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2\,H_2O$.

Procente: H_2O 4.19, Pt 23.63.

Gef. » » 4.19, » 23.33.

Das Chloraurat bildet kleine hellgelbe Nadeln (aus Wasser). Schmp. 149° unter Zersetzung.

Das Chlormercurat ist in kochendem Wasser schwer löslich; es scheidet sich beim Erkalten in kleinen weissen Nadeln aus, die bei 214° schmelzen.

Das Dichromat bildet lange goldgelbe Nadeln, die beim Erwärmen sich ohne zu schmelzen zersetzen.

Das Pikrat krystallisirt aus heissem Wasser in gelben Nadeln Schmp. gegen 210° unter Zersetzung.

ms-Phenylphenanthridin.

Das *o*-Benzaminobiphenyl wurde aus dem Aminobiphenyl nach der Schotten-Baumann'schen Methode durch Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge gewonnen, und durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol gereinigt. Es bildet weisse, perlmutterartig glänzende Blättchen vom Schmp. 85 — 86°. Es ist etwas löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{15}NO$.

Procente: C 83.52, H 5.49, N 5.13.

Gef. » » 83.20, » 5.45, » 5.43.

Bei der Chlorzinkschmelze geht es in *ms*-Phenylphenanthridin über:

$$\begin{matrix} C_6H_5 & CO \cdot C_6H_5 \\ C_6H_4 & NH \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_4 \cdot C \cdot C_6H_5 \\ C_6H_4 \cdot N \end{matrix} + H_2O$$

Letzteres bildet sich auch durch Einwirkung von Zinkchlorid auf ein Gemisch von Aminobiphenyl und Benzoësäure.

Zur Reinigung des Phenylphenanthridins eignet sich die Ueberführung in das Chlormercurat nicht; dieses Salz krystallisirt nicht schön und scheint wenig beständig zu sein.

Es genügt hier, die Lösung der rohen Base in verdünnter Salzsäure bis zur Krystallisation einzudampfen; beim Erkalten scheidet sich das Chlorhydrat in schönen Prismen aus, die man durch Umkrystallisiren aus warmer verdünnter Salzsäure weiter reinigen kann.

Aus der Lösung des Chlorhydrats wird die Base durch Zusatz von Natriumcarbonat in festem Zustande gefällt. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man grosse, farblose, viereckige Tafeln, die den Schmp. 109° besitzen.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{13}N$.

Procente: C 89.41, H 5.10, N 5.49.

Gef. » » 89.10, » 5.18, » 5.65.

Das Phenylphenanthridin siedet ohne Zersetzung oberhalb 400°. Es ist in kochendem Wasser etwas löslich und verflüchtigt sich lang-

sam mit den Wasserdämpfen. Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol lösen es in der Kälte leicht, Ligroïn dagegen schwer. Diese Lösungen zeigen keine Fluorescenz.

Das Phenylphenanthridin besitzt nur schwache basische Eigenschaften. In den starken Mineralsäuren löst es sich mit einer schönen violetten Fluorescenz. Die Salze werden durch Wasser leicht dissociirt.

Das Chlorhydrat krystallisirt aus verdünnter Salzsäure mit 1 Mol. Wasser. Beim Erwärmen schmilzt es bei 95 — 96°, wird einige Grade höher wieder fest, um sich bei 220° zum zweiten Male zu verflüssigen. Die Bestimmung des Krystallwassers ist auf directem Wege nicht möglich; beim Erhitzen auf 110° verliert nämlich das Salz nicht nur das Wasser, sondern auch die ganze Säure. Eine Chlorbestimmung im wasserhaltigen Salze ergab folgendes Resultat:

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{13}N \cdot HCl + H_2O$.

Procente: Cl 11.44.
Gef. » » 11.39.

Durch vorsichtigen Zusatz von Aether zur Lösung des Chlorhydrats in absolutem Alkohol erhält man das wasserfreie Salz in hübschen, kleinen, weissen Nadeln; dieselben schmelzen sofort bei 220°.

Das Nitrat ist in Wasser sehr schwer löslich und wird aus der wässrigen Lösung des Chlorhydrats durch Salpetersäure gefällt; aus heissem Wasser krystallisirt es in kleinen, bei 205° schmelzenden Nadeln.

Das Chlorplatinat bildet kleine gelbe Nadeln, die gegen 300° ohne zu schmelzen zersetzt werden. Es enthält zwei Mol. Krystallwasser.

Analyse: Ber. für $(C_{19}H_{13}N \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2\,H_2O$.

Procente: H_2O 3.77, Pt 21.16.
Gef. » » 3.43, » 21.40.

Das Chlormercurat krystallisirt schwierig aus sehr verdünnter Salzsäure. Hellgelbe Nadeln, Schmp. etwa 220°.

Das Pikrat wird durch Krystallisation aus Alkohol in gelben Nadeln erhalten; dieselben fangen bei 200° an, sich zu bräunen und schmelzen bei 242° unter lebhafter Zersetzung.

Phenanthridon.

Dasselbe Verfahren führte uns endlich zu einer neuen Synthese des Phenanthridons. Dasselbe entsteht unter Alkoholabspaltung durch Zusammenschmelzen des *o*-Biphenylurethans mit Chlorzink:

$$\begin{matrix} C_6H_5 & COOC_2H_5 \\ C_6H_4 & NH \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_4 & CO \\ C_6H_4 & NH \end{matrix} + C_2H_5OH$$

Die Ausbeute ist hier eine sehr geringe.

Das Biphenylurethan entsteht leicht durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Aminobiphenyl. Zur Entfernung des zugleich gebildeten salzsauren Aminobiphenyls wird das Product mit Wasser behandelt und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinter-

lässt beim Eindampfen das Urethan als eine dickflüssige Masse, die bald zu krystallisiren anfängt. Durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol wird der Körper gereinigt; er bildet weisse Nadeln, die bei 186° schmelzen und sich leicht in den gebräuchlichen organischen Solventien lösen.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{15}NO_2$.
Procente: C 74.69, H 6.22, N 5.81.
Gef. » » 74.43, » 6.14, » 5.89.

Nach dem Schmelzen des Urethans mit Chlorzink wurde das Reactionsproduct mit Wasser behandelt: es blieb dabei eine unlösliche Substanz zurück; dieselbe wurde in Alkohol aufgenommen und durch Zusatz von Wasser wieder gefällt. Der so erhaltene Körper erwies sich als identisch mit Phenanthridon; er sublimirte in langen, weissen, seideglänzenden Nadeln, die den Schmp. 289° zeigten, in Alkohol leicht und ohne Fluorescenz löslich waren, und sonst alle Eigenschaften der genannten Verbindung besassen.

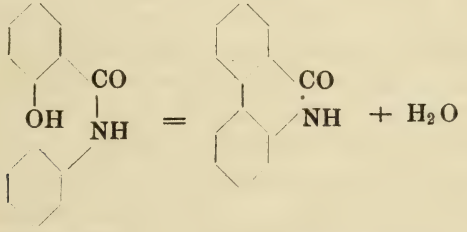
Genf. Universitäts-Laboratorium.

---

215. Amé Pictet und A. Hubert: Ueber eine eigenthümliche Bildung des Acridons.

(Eingegangen am 11. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Vor schon längerer Zeit [1]) und ehe das Phenanthridon durch die Synthese von Graebe und Wander [2]) bekannt geworden war, hatten wir versucht, diesen Körper durch Wasserentziehung aus dem Salicylanilid zu erhalten. Es sollte nach unserer Erwartung folgende Reaction eintreten:



Salicylanilid. Phenanthridon.

Zu diesem Zwecke wurde das Anilid der Einwirkung der gebräuchlichen wasserentziehenden Mittel (Chlorzink, Schwefelsäure, Phosphorpentoxyd u. s. w.) unterworfen, aber ohne den gewünschten Erfolg. Ebensowenig wie bei den ähnlich gebauten Oxybenzylidenanilinen [3]) gelang es hier, die Bindung der Benzolringe unter Abspaltung des Phenolhydroxyls zu bewerkstelligen.

---

[1]) Vgl. Ann. d. Chem. 276, 37.
[2]) Ann. d. Chem. 276, 245.
[3]) Ann. d. Chem. 266, 139.

Endlich kamen wir auf den Gedanken, das Salicylanilid der trocknen Destillation zu unterwerfen. Dasselbe wurde in einer geräumigen Retorte auf dem Sandbade langsam erhitzt. Bald nach dem Schmelzen der Substanz findet Zersetzung statt: es geht zuerst Wasser über und darauf eine gelbe Flüssigkeit, welche in der Vorlage theilweise erstarrt. Zu gleicher Zeit findet im Halse der Retorte eine allmählich zunehmende Sublimation kleiner gelben Nadeln statt. In der Retorte bleibt schliesslich ein stark aufgeblähter, kohliger Rückstand zurück.

Trotz seines wenig einladenden Aussehens enthält dieser Rückstand das Hauptproduct der Reaction. Wird er mit Alkohol anhaltend gekocht, so giebt er demselben, unter starker Rothfärbung und blauer Fluorescenz der Lösung, nicht unerhebliche Mengen eines Körpers ab, welchen man durch Zusatz von Wasser abscheiden und durch Sublimation reinigen kann. Man erhält so kleine gelbe Nadeln, die identisch sind mit dem während der Destillation im Halse der Retorte gebildeten Sublimat.

Bei der Analyse lieferte dieser Körper Zahlen, die der erwarteten Formel $C_{13}H_9NO$ des Phenanthridons entsprachen:

Analyse: Ber. für $C_{13}H_9NO$.

Procente: C 80.00, H 4.62.
Gef. » » 80.24, » 4.67.

Die nähere Betrachtung lehrte aber, dass der Körper kein Phenanthridon ist, sondern das mit demselben isomere Acridon. Er zeigt alle für letztere Verbindung von Graebe und Lagodzinski[1]) angegebenen Eigenschaften. Er schmilzt bei 350°, löst sich schwer in Alkohol mit prächtiger blauer Fluorescenz, leichter in alkoholischem Kali, und wird aus diesen beiden Lösungen durch Wasser gefällt. Durch Destillation mit Zinkstaub wird er in eine Base übergeführt, welche die Eigenschaften des Acridins besitzt und ein bei 235° schmelzendes Quecksilbersalz bildet (Phenanthridinchlormercurat schmilzt bei 197°). Durch successive Behandlung mit Kali und Methyljodid giebt er ein Methylderivat, welches wie das *n*-Methylacridon bei 200° schmilzt, während der Schmelzpunkt des *n*-Methylphenanthridons bei 108° liegt.

Für diese merkwürdige Entstehung des Acridons aus dem Salicylanilid lassen sich verschiedene Erklärungen geben; die wahrscheinlichste ist, unserer Meinung nach, folgende: Man muss annehmen, dass das Salicylanilid bei hoher Temperatur eine intramolekulare Umlagerung erleidet und sich, durch Platzwechsel der Hydroxyl- und Anilinogruppen, in Phenylanthranilsäure verwandelt:

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}CO\,.\,NH\,.\,C_6H_5\\OH\end{matrix} = C_6H_4{<}\begin{matrix}CO\,.\,OH\\NH\,.\,C_6H_5\end{matrix}.$$

[1]) Ann. d. Chem. 276, 35.

Dieselbe spaltet dann Wasser ab und geht in Acridon über:

$$C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\NH\,.\,C_6H_5\end{matrix} = C_6H_4<\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}>C_6H_4 + H_2O.$$

Diese Auffassung findet eine Stütze darin, dass wir in der bei der trocknen Destillation des Anilids in die Vorlage übergegangenen halbfesten Masse die Anwesenheit des Diphenylamins nachweisen konnten. Letzteres kann offenbar seine Entstehung nur einem partiellen Zerfall der vorher gebildeten Phenylanthranilsäure unter Kohlensäureabspaltung verdanken, wie ja ein solcher durch directes Erhitzen der Säure stattfindet.

Die vorstehende Reaction haben wir noch an den Salicyl-*o*- und *p*-toluiden geprüft und sind wir so zu zwei Methylacridonen gelangt.

Das noch nicht beschriebene Salicyl-*o*-toluid wurde gewonnen durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf das äquimolekulare Gemisch von Salicylsäure und *o*-Toluidin, Lösen des Products in Natronlauge und Fällen mit Kohlensäure. Die aus Alkohol umkrystallisirte Verbindung bildet weisse, bei 144° schmelzende Nadeln.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}NO_2$. see errata, V. 29, pt. 4 p. 1635

Procente: C 74.01, H 5.72.

Gef. » » 73.99, » 5.72.

Bei der trocknen Destillation des *o*-Toluids haben wir genau dieselben Erscheinungen beobachtet wie beim Anilid. Aus dem kohligen Rückstand liess sich durch siedenden Alkohol ein gelber Körper extrahiren, welcher, durch Sublimation gereinigt, bei 345° schmolz, und sich durch Zusammensetzung und Eigenschaften als identisch mit dem von Graebe und Locher[1]) aus *o*-Tolylanthranilsäure dargestellten *o*-Methylacridon (4-Methylacridon) erwies.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}NO$.

Procente: C 80.38, H 5.26.

Gef. » » 80.10, » 5.21.

In gleicher Weise haben wir aus Salicyl-*p*-toluid das entsprechende *p*-Methylacridon in Form langer, citronengelber Nadeln erhalten, die den Schmelzpunkt 338° zeigten. Dieser Körper ist identisch mit dem 2-Methylacridon von Graebe und Kahn[2]).

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}NO$.

Procente: C 80.38, H 5.26.

Gef. » » 80.19, » 5.32.

Genf, Universitätslaboratorium.

[1]) Ann. d. Chem. **279**, 278. [2]) Ann. d. Chem. **279**, 272.

216. Fr. Fichter und A. Herbrand: Ueber eine neue Darstellungsweise einiger Lactone der Fettreihe.

(Eingegangen am 22. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Neben den durch R. Fittig's ausführliche Arbeiten bekannt gewordenen Darstellungsmethoden der Lactone war für das Butyrolacton ursprünglich von Saytzeff[1]) eine Reaction aufgefunden worden, nach welcher dieses aus Succinylchlorid durch Reduction mit Natriumamalgam und Eisessig erhalten werden konnte.

In analoger Weise hat später Hjelt[2]) auch das Brenzweinsäurechlorid behandelt und dadurch ein Lacton $C_5H_8O_2$ gewonnen.

Das Phtalid, das einfachste Lacton der aromatischen Reihe, war ebenfalls zuerst durch Reduction des Phtalylchlorids von Hessert[3]) dargestellt worden. J. Wislicenus[4]) aber fand, dass man zur Gewinnung des Phtalids nicht den Umweg über das Phtalylchlorid zu nehmen braucht, sondern dass schon das Phtalsäureanhydrid, mit nascirendem Wasserstoff behandelt, unsymmetrisch reagirt und, neben intermediären Reductionsproducten, Phtalid liefert.

Diese verschiedenen Thatsachen veranlassten uns zu versuchen, ob auch die oben erwähnten und ähnliche Lactone der Fettreihe sich direct aus den Anhydriden der entsprechenden zweibasischen Säuren durch Reduction gewinnen lassen, und diese Vermuthung bestätigte sich vollkommen[5]).

Reductionsmethode.

Das betreffende Säureanhydrid wird in ziemlich viel Aether gelöst und in einen unten sehr weiten dickwandigen Erlenmeyer-Kolben gebracht. In die Lösung stellt man grosse Brocken 4—5 procentigen Natriumamalgams und giebt Salzsäure (1 : 1) in geringem Ueberschuss durch ein Trichterrohr unter die Aetherschicht. Die Reduction erfolgt an der in den Aether hineinragenden Fläche der Amalgamstücke, indem sich diese sofort mit Salzsäure überziehen und so eine lebhafte Wasserstoffentwicklung an der Berührungszone zwischen ätherischer und wässriger Lösung hervorrufen.

Nachdem das Doppelte der für die Reduction berechneten Menge Natriumamalgam und Salzsäure verbraucht ist, wird der Aether abgehoben, die wässrige Lösung durch Aetherextraction erschöpft und das Product — ein Gemenge von Lacton, zurückgebildeter zwei-

[1]) Ann. d. Chem. 171, 258. [2]) Diese Berichte 16, 2624.
[3]) Diese Berichte 10, 1445. [4]) Diese Berichte 17, 2178.
[5]) Die ausführliche Beschreibung der folgenden Versuche wird Hr. Herbrand in seiner Dissertation geben.

basischer Säure und etwas unangegriffenem Anhydrid — nach bekannten Methoden getrennt.

Bernsteinsäureanhydrid.

Bernsteinsäureanhydrid liefert in 12 procentiger Ausbeute Butyrolacton vom Sdp. 203.5—204° [i. D.].

Analyse: Ber. für $C_4H_6O_2$.

Procente: C 55.81, H 6.97.
Gef. » » 55.72, » 7.14.

Brenzweinsäureanhydrid.

Das Brenzweinsäureanhydrid stellten wir durch Erhitzen von Brenzweinsäure mit einem Ueberschuss von Acetylchlorid dar. Das Product wird bis 200° abdestillirt, der Rückstand im Kältegemisch zum Erstarren gebracht und schliesslich aus Chloroform umkrystallisirt. Man erhält so ein vollkommen reines, buttersäurefreies, bei 36° glatt schmelzendes Brenzweinsäureanhydrid, das namentlich aus den Mutterlaugen in prachtvollen dicken Krystallen anschiesst[1]).

Analyse: Ber. für $C_5H_6O_3$.

Procente: C 52.63, H 5.26,
Gef. » » 52.55, 52.64, » 5.50, 5.39.

Bei der Reduction ergab dieses Anhydrid das schon von Hjelt[2]) beschriebene Lacton $C_5H_8O_2$ in einer Ausbeute von 18 pCt. Dasselbe siedet bei 202—203° [i. D.], hat das specifische Gewicht 1.065 bei 15° und löst sich in $1^1/_2$—2 Theilen Wasser.

Analyse: Ber. für $C_5H_8O_2$.

Procente: C 60.0, H 8.0.
Gef. » » 59.96, » 8.16.

Mit Basen gekocht liefert es die Salze der entsprechenden Oxysäure.

Baryumsalz: spröde, glasartige Masse.

Analyse: Ber. für $(C_5H_9O_3)_2Ba$.

Procente: Ba 36.93.
Gef. » » 37.04.

Calciumsalz: warzenförmig vereinigte Krystallaggregate.

Analyse: Ber. für $(C_5H_9O_3)_2Ca$.

Procente: Ca 14.59.
Gef. » » 14.46, 14.66.

Silbersalz: glänzende Krystallflitterchen.

Analyse: Ber. für $C_5H_9O_3Ag$.

Procente: C 26.66, H 4.00, Ag 48.00.
Gef. » » 26.59, » 4.02, » 47.64.

---

[1]) Das so gewonnene Anhydrid ist viel reiner als das von Perkin, Journ. Chem. Soc. **53**, 564 beschriebene.

[2]) loc. cit.

Für die Constitution des Lactons $C_5H_8O_2$ kamen zwei Formeln in Betracht, je nachdem die eine oder die andere Carbonylgruppe des Brenzweinsäureanhydrids reducirt war:

$$\begin{array}{l} CH_3 . CH . CO \\ \quad\quad\;\; \dot{} \\ \quad\quad CH_2 . CO \end{array} > O$$

konnte liefern

$$\text{I.} \quad \begin{array}{l} CH_3 . CH . CO \\ \quad\quad\;\; \dot{} \\ \quad\quad CH_2 . CH_2 \end{array} > O \quad \text{oder} \quad \text{II.} \quad \begin{array}{l} CH_3 . CH . CH_2 \\ \quad\quad\;\; \dot{} \\ \quad\quad CH_2 . CO \end{array} > O.$$

Zur Entscheidung versuchten wir das Lacton derart zu oxydiren, dass die ausserhalb des Ringes stehende Methylgruppe in die Carboxylgruppe verwandelt würde[1]). Dies gelang indess nicht; denn während Salpetersäure das Lacton kaum angreift, wird es durch Chromsäure glatt zu Brenzweinsäure zurück oxydirt.

Durch Reduction mit Jodwasserstoff und Phosphor dagegen erhielten wir eine einbasische Säure, deren Kalksalz in allen Eigenschaften mit dem der Methyläthylessigsäure (Hydrotiglinsäure)[2]) übereinstimmt.

Analyse: Ber. für $(C_5H_9O_2)_2Ca + 5H_2O$.
Procente: H_2O 27.11.
Gef. » » 26.83, 27.14.

Analyse: Ber. für $(C_5H_9O_2)_2Ca$.
Procente: Ca 16.52.
Gef. » » 16.64, 16.39.

Die Reduction des Lactons durch Jodwasserstoff ist also in folgender Weise vor sich gegangen:

$$\begin{array}{l} CH_3 . CH . CO \\ \quad\quad\;\; \dot{} \\ \quad\quad CH_2 . CH_2 \end{array} > O \longrightarrow \begin{array}{l} CH_3 . CH . COOH \\ \quad\quad\;\; \dot{} \\ \quad\quad CH_2 . CH_3 \end{array}$$

und dem Lacton kommt die Formel I zu. Wir nennen es deshalb α-Methylbutyrolacton [2-Methylbutanolid 1.4][3]).

Glutarsäureanhydrid.

Die Reduction des Glutarsäureanhydrids führt zu einem Körper, der sich nicht aus alkalischer Flüssigkeit ausäthern lässt, also in wässriger Lösung nicht als Lacton existirt. Eine Trennung des neuen Körpers von der Glutarsäure wurde durch die Baryumsalze erreicht, da glutarsaures Baryum in Alkohol unlöslich, das neue Salz aber

---

[1]) Vergl. Fittig u. Bredt, Ann. d. Chem. **208**, 55.

[2]) Vergl. Pagenstecher, Ann. d. Chem. **195**, 108 und Conrad u. Bischoff, Ann. d. Chem. **204**, 143.

[3]) Auf Grund der Hjelt'schen Versuche führt Beilstein (Handbuch, 3. Auflage, S. 566) das Lacton als Anhydrid der 2-Methyl-1-butanol-4-säure, $CH_2(OH) . CH(CH_3) . CH_2 . COOH$, an. Dies ist nach obigen Versuchen nun hinfällig.

darin löslich ist. Die aus dem Baryumsalz freigemachte Säure stellt eine wasserhelle, unzersetzt destillirbare Flüssigkeit von saurer Reaction dar; die Eigenschaften und die Zusammensetzung der daraus gewonnenen Salze lassen darauf schliessen, dass hier die δ-Oxyvaleriansäure (*s*-Pentanolsäure) vorliegt.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

Bernoullianum Basel, April 1896.

---

217. Alexander Ginzberg: Ueber Sobrerol (Δ-Menthen-2.8-diol).

[Aus dem Laboratorium für organische Chemie der Universität Warschau; mitgetheilt von G. Wagner.]

(Eingegangen am 23. April.)

Vor nicht ganz zwei Jahren ist in diesen Berichten von G. Wagner gezeigt worden[1]), dass Sobrerol, welches zuerst Sobrero[2]) durch directe Oxydation des Pinens und dann in jüngster Zeit Wallach[3]) aus Pinol gewonnen haben, als ein ungesättigtes Glycol aufzufassen ist, weil es sich durch Kaliumpermanganat in einen gesättigten viersäurigen Alkohol, $C_{10}H_{20}O_4$, umwandeln lässt. Für die damals angestellten Oxydationsversuche standen aber blos ganz geringe Mengen Pinensobrerol und Pinolsobrerol zur Verfügung und konnte deshalb der viersäurige Alkohol, welchen G. Wagner Sobreritrit nennt, nur ungenügend charakterisirt werden. Deshalb wurde es für geboten erachtet, die Oxydation in einem grösseren Maassstabe zu wiederholen, was gegenwärtig auch geschehen ist.

Das nöthige Sobrerol wurde einerseits nach Sobrero[4]) aus schwach linksdrehendem Pinen von Schimmel (Sdp. 154.5—155; $[\alpha]_D = -8^0, 41'$), andererseits nach Wallach's Methode aus Pinol dargestellt. Beide Präparate erwiesen sich, wie nicht anders zu erwarten war, als völlig identisch: sie schmolzen bei 130—131°, während Wallach den Schmp. 131° angiebt, und siedeten, worüber bisher keine Beobachtungen vorlagen, unter gewöhnlichem Luftdruck, ohne die mindeste Zersetzung zu erleiden, ganz constant bei 270—271°.

---

[1]) Diese Berichte 27, 1648. [2]) Ann. d. Chem. 80, 108.

[3]) Ann. d. Chem. 259, 313.

[4]) Die etwas modificirte Darstellungsmethode und die das Sobrerol begleitenden Nebenproducte werde ich demnächst ausführlich beschreiben; jetzt mache ich nur darauf aufmerksam, dass die Hauptmenge des Glycols in der wässrigen Lösung, aus welcher es sich leicht gewinnen lässt, enthalten ist.

Das aus Pinen gewonnene Präparat war optisch inactiv und gab bei der Analyse die folgenden Resultate:

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{18}O_2$.
Procente: C 70.59, H 10.59.
Gef. » » 70.42, » 10.58.

Zu den Oxydationsversuchen, welche in der früher beschriebenen Weise ausgeführt waren, habe ich von jedem Präparat je 5 g verwendet. Die trocken eingedampften Oxydationsproducte wurden in Extractionsapparaten mit Aether extrahirt und wurde so aus den Extracten in beiden Fällen ein und derselbe Sobreritrit, welcher in absolut trockenem Zustande bei 155.5—156° schmolz, also bei derselben Temperatur, welche früher für das Präparat aus Pinensobrerol sich beobachten liess, gewonnen.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{20}O_2$.

	Procente:	C 58.82,	H 9.80.
Gef. (Präparat aus Pinensobrerol)	»	» 58.76, 58.93,	» 9.74, 9.83.
» » » Pinolsobrerol)	»	» 58.73,	» 9.75.

Sobreritrit ist äusserst hygroskopisch und darum gelingt es nur unter Einhaltung besonderer Vorsichtsmaassregeln, denselben direct nach dem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol im Exsiccator mit dem angeführten Schmelzpunkte zu erhalten. Gewöhnlich wird aber der Schmelzpunkt weit niedriger liegend beobachtet und der richtige erst nach längerem Trocknen bei 105°, oder schneller bei 120°, erreicht. Der Grund hierfür liegt in der Neigung des Sobreritrits zur Hydratbildung. So wurden beim Umkrystallisiren des aus Pinolsobrerol stammenden Präparates aus Wasser Krystalle erhalten, welche nach dem Abdrücken zwischen Fliesspapier bei 100—105° schmolzen und, wie directe Wägungen ergeben haben, zwei Moleküle Wasser, die erst beim Trocknen zwischen 100—120° entwichen, enthielten:

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{20}O_4 + 2H_2O$.
Procente: H_2O 15.0.
Gef. » » 15.74, 16.10.

Die von Hrn. Michailowsky im Laboratorium von Prof. Lagorio freundlichst ausgeführte Messung der Krystalle hat folgende Resultate ergeben:

Die Krystalle sind bis 5 mm gross, schlecht entwickelt, da die Flächen z. Th. gewölbt, gebogen und gestreift sind.

Monoklin, Combination von (001), (100), (101), (011); prismatisch nach der Axe b. Gemessene Winkel:

$001 : 101 = 126^0$
$101 : 100 = 148^0$
$100 : 00\bar{1} = 83^0$ $\quad \beta = 83^0.$
$011 : 01\bar{1} = 63^0 50'$

Farblos, Glasglanz, durchsichtig. Die optischen Axen liegen im klinodiagonalen Hauptschnitt; die Bissectrix c bildet mit der Axe a einen Winkel von ca. 45°, Winkel der opt. Axen = 55°20′ (Na) und 124°45′ (Na) in Oel gemessen, der wahre Axenwinkel 2 V = 57°26′ (Na); $\varrho < r$.

Um die Structur des Sobreritrits näher zu bestimmen, wurden 2.7 g desselben (aus Pinensobrerol) mit 5.6 g Kaliumpermanganat in dreiprocentiger wässriger Lösung in der Kälte oxydirt. Die Oxydation lieferte, neben Essigsäure und einer geringen Menge Terebinsäure, welche an dem Schmp. 172—174°, an der Schwerlöslichkeit in Wasser und an der Form der Krystalle als solche erkannt wurde, hauptsächlich Terpenylsäure. Letztere schmolz nach dem Abdrücken zwischen Fliesspapier bei ca. 50° und nach längerem Entwässern bei 70 im Exsiccator bei 90°. Oxalsäure liess sich unter den Oxydationsproducten nicht nachweisen. Diese Ergebnisse beweisen, dass Sobreritrit Menthan-1.2.6.8-tetraol ist, da nur aus einem so construirten viersäurigen Alkohol einerseits Terpenylsäure und Essigsäure, andrerseits Terebinsäure, Essig- und Kohlensäure entstehen können. Aus der Constitution des Sobreritrits folgt dann weiter, dass Sobrerol Δ^6-Menthen-2.8-diol = Δ^1-Menthen-6.8-diol ist und also aus dem Pinol, wie bereits früher gefolgert wurde, durch Sprengung der Oxydbindung entsteht. Die soeben besprochenen Oxydationsresultate weichen zwar von denen, welche Wallach bei der directen Oxydation des Sobrerols erlangt hat[1]), indem er unter den Oxydationsproducten blos Terpenylsäure, Oxalsäure und Kohlensäure begegnet ist, ab, diese Abweichungen erklären sich jedoch ganz genügend durch die Verschiedenheit der Oxydationsbedingungen. Hr. Wallach hat die Oxydation zu energisch ausgeführt, daher dieselbe nicht schrittweise verfolgen können und die ungesättigte Natur des Sobrerols übersehen. Dagegen ist nicht leicht einzusehen, weswegen es ihm nicht gelungen ist, das Sobrerol zu acetyliren. Er hat nämlich angegeben, dass dieses Glycol nach dem Kochen mit Essigsäureanhydrid unverändert wieder auskrystallisirt[2]), während meinen Beobachtungen zufolge die Reaction zwischen diesen Verbindungen bereits unter dem Kochpunkte des Anhydrids vor sich geht und das entsprechende Diacetat liefert. Als nämlich 8 g Sobrerol mit 10 g Essigsäureanhydrid 10 Stunden hindurch auf 105—115° erhitzt wurden und man darauf das Reactionsproduct in luftverdünntem Raume der Destillation unterwarf, liess sich leicht die bei 159—161.5° übergehende Hauptfraction im Betrage von 6.2 g gewinnen. Es ist dies eine angenehm riechende, schwer-

[1]) Ann. d. Chem. 259, 318. [2]) Ann. d. Chem. 259, 316.

bewegliche Flüssigkeit, welche die Zusammensetzung des erwarteten Sobreroldiacetats besitzt:

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{16}(C_2H_3O_2)_2$.
Procente: C 66.14, H 8.66.
Gef. » » 66.04, » 8.74.

Es schmeckt schwach brennend und sehr bitter, sein $D_{0^0}^{18^0} = 1.0385$.

Warschau, $\frac{10.}{22.}$ April 1896.

218. Alexander Ginzberg: Zur Dehydratation des Menthan-1.2.8-triols.

[Aus dem Laboratorium für organische Chemie der Universität Warschau; mitgetheilt von G. Wagner.]

(Eingegangen am 23. April.)

Zur Aufklärung des Processes der Sobrerolbildung bei der Oxydation des Pinens vermittelst freien Sauerstoffs war es angezeigt, die Dehydratation des Trioxymenthans, welches Wallach nach der Methode von G. Wagner aus dem festen Terpineol gewonnen hat, unter verschiedenen Bedingungen zu verfolgen, um womöglich die Producte der ersten Reactionsphase fassen zu können. Als solche hat G. Wagner seiner Zeit[1]) Sobrerol, zwei α-Glycole mit den Aethylenbindungen $\Delta^{4(8)}$ und $\Delta^{8(9)}$ und etwas später[2]) noch das Ketol, Menthan-2-on-8-ol, wie auch das wahre Hydrat des Pinols, also eine Verbindung, welche die Functionen eines γ-Oxyds und eines einsäurigen Alkohols in sich vereint, bezeichnet. Von solchen, dem Trioxymenthan am nächsten stehenden Verbindungen war damals nur eine, und auch diese aus demselben blos auf indirectem Wege erhalten worden. Es ist dies nämlich die bei 191—191.5° schmelzende, auf Hydroxylamin nicht reagirende Verbindung $C_{10}H_{18}O_2$, welche vermittelst sehr schwacher Salzsäure aus derjenigen Fraction der neutralen Oxydationsproducte des Pinens, in denen das Pinenglycol enthalten ist, gewonnen war[3]). In dieser Verbindung wurde von Wagner zuerst das eine von den obenerwähnten α-Glycolen vermuthet; etwas später hat er sich, bei einer erneuerten Darstellung, jedoch von der Unrichtigkeit dieser Vermuthung überzeugt, da die fragliche Verbindung gegenüber dem Kaliumpermanganat das Verhalten einer völlig ge-

[1]) Diese Berichte **27**, 2272.

[2]) Abhandlung in russischer Sprache: »Zur Constitution der Terpene und der ihnen verwandten Verbindungen«, Warschau 1894, S. 31—32.

[3]) Diese Berichte **27**, 2272.

sättigten aufwies und deshalb als das wahre Hydrat des Pinols angesprochen werden musste[1]). Wie im Nachfolgenden gezeigt wird, gelingt es auch, die drei ungesättigten Glycole aus dem Trioxymenthan und zwar direct zu gewinnen, wenn man dasselbe der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid unterwirft.

Trioxymenthan[2]) (90 g) wurde 6 Stunden hindurch in zugeschmolzenen Röhren mit 3 Molekülen Essigsäureanhydrid auf 150° erhitzt und alsdann das Reactionsproduct der fractionirten Destillation unter vermindertem Luftdruck unterzogen. Dabei resultirten schliesslich die folgenden Fractionen:

1: bis 85°.	4. 151—154° (17 g).	7. 157—160° (18 g).
2. 85—140° (3 g).	5. 154—155° (16 g).	8. über 160° (7 g).
3. 140—151° (3 g).	6. 155—157° (18 g).	

Die erste lieferte nach Wasserzusatz Cymol, welches, da seine Bildung unerwartet erschien, näher charakterisirt wurde. Es siedete ganz constant bei 176.5—177°, lieferte bei der Analyse gut mit seiner Zusammensetzung stimmende Werthe:

Analyse: Ber. Procente: C 89.55, H 10.45,
Gef. » » 89.54, » 10.37,

und bei der Oxydation mit einprocentiger Permanganatlösung in der Kälte, wobei es nur langsam von dem Oxydationsmittel angegriffen wurde, neben der bei 155—156° schmelzenden *p*-Oxyisopropylbenzoësäure noch eine andere, bisher unter den Oxydationsproducten des Cymols nicht beobachtete Verbindung, nämlich das bei 215—217° siedende Dimethyl-*p*-tolylcarbinol, welches demnächst näher beschrieben wird.

Die fünfte Fraction wurde analysirt und gab mit der Zusammensetzung des Diacetats, $C_{10}H_{16}(C_2H_3O_2)_2$, gut übereinstimmende Resultate:

Analyse: Ber. Procente: C 66.14, H 8.66.
Gef. » » 66.09, » 8.58.

Nach Thiele[3]) mit Natriumnitrit und alkoholischer Salzsäure behandelt, gab dieses sofort ein blaues Oel; die blaue Färbung war

[1]) Die erwähnte Abhandlung, S. 32.

[2]) Die von Wallach gegebene Vorschrift zur Bereitung des Trioxymenthans (Ann. d. Chem. 275, 150) haben wir wenig zutreffend gefunden. Nach unserer Erfahrung erhält man eine bessere Ausbeute und ein reineres Product, wenn in der gewöhnlich von uns eingehaltenen Weise verfahren wird, d. h. wenn man die Permanganatlösung zu dem im Wasser suspendirten und mit etwas Benzol flüssig gemachten Terpineol allmählich zufliessen lässt und von dem Oxydationsmittel blos die Hälfte der von Wallach vorgeschriebenen Quantität nimmt.

[3]) Diese Berichte 27, 454.

jedoch sehr bald, viel früher, als die berechnete Quantität des Nitrits zugesetzt war, in eine grüne übergegangen.

Die Fractionen 2—8 wurden, jede für sich, mit Barythydrat verseift. Dabei lösten sich die vier letzten vollständig auf, während bei der Verseifung der übrigen eine geringe Menge Oel ungelöst blieb. Die wässrigen, mit Potasche versetzten Lösungen gaben beim Ausäthern Syrupe, welche mehr oder weniger vollständig erstarrten. Das reinste Product, d. h. ein fast vollkommen festgewordenes, haben die Fractionen 5 und 6 geliefert. Die weitere Untersuchung hat gelehrt, dass aus allen Fractionen ein und dieselbe Verbindung auskrystallisirt war. Letztere wurde nach dem Umkrystallisiren aus Ligroïn in schönen, farblosen, triklinen Krystallen vom Schmp. 63—64° gewonnen. Sie siedete unter gewöhnlichem Luftdruck unzersetzt bei 259—260° (754 mm), also etwa um 10° niedriger als Sobrerol, und gab bei der Analyse die folgenden Werthe:

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{16}(OH)_2$.

Procente: C 70.59, H 10.59.

Gef. » » 70.21, » 10.44.

Darnach lag in derselben augenscheinlich ein mit Sobrerol isomeres Glycol vor. Das Glycol wird von Aether, Chloroform, Benzol und Aethylacetat leicht aufgenommen, schwerer ist es in kaltem Ligroïn und noch schwerer in Wasser löslich. Sein Geschmack ist ein bitterer, zugleich aber ein erfrischender. Es ist ungesättigt und giebt mit Kaliumpermanganat in gewöhnlicher Weise behandelt einen neuen viersäurigen Alkohol, welcher einen süsslichen Geschmack hat, sehr schwer in Aether, leichter in Aceton und leicht in Alkohol, wie auch in Wasser löslich. Die aus Aceton und Alkohol gewonnenen Krystalle haben sich, nach der freundlichen Mittheilung der HH. Morosewitz und Wulf, als völlig identisch mit denjenigen des Limonetrits, welche aus denselben Lösungen herausfallen, erwiesen. Sogar der Winkel der optischen Axen (66° 50′) fällt vollkommen zusammen. Während aber Limonetrit (Schmp. 191.5—192°) und β-Limonetrit vom Schmp. 120°—121[1]) beide optisch activ sind, ist das neue Menthantetraol in alkoholischer Lösung inactiv und schmilzt bei 168.5—169.5°.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{20}O_4$.

Proc.: C 58.82, H 9.80.

Gef. » » 58.79, » 9.84.

Da, wie ich mich überzeugt habe, das neue Glycol, mit Natriumnitrit und alkoholischer Salzsäure behandelt, kein blaues Product liefert und da bei seiner Oxydation Aceton nicht entstanden war, so

[1]) Diese Berichte **27**, 1649. Ueber die optischen und krystallographischen Eigenschaften der Limonetrite wird demnächst von G. Wagner mitgetheilt werden.

kann in ihm die Bindung $\Delta^{4(8)}$ nicht zugegen sein und es bleibt daher, wenn man von der Möglichkeit einer Atomverschiebung bei seiner Bildung absieht, für dasselbe nur die Bindung $\Delta^{8(9)}$ übrig. In diesem Falle wäre das Glycol $\Delta^{8(9)}$ Menthen-1 . 2-diol und der aus demselben gewonnene viersäurige Alkohol einer von den verschiedenen optisch inactiven Limonetriten, deren Existenz die Theorie voraussehen lässt.

Ausser dem soeben besprochenen Glycol war, aller Wahrscheinlichkeit nach, auch sein Isomeres mit der Bindung $\Delta^{4(8)}$ entstanden. Darauf weist wenigstens die folgende Beobachtung hin. Als die von den Krystallen des Glycols abgesaugte Mutterlauge unter gewöhnlichem Luftdruck fractionirt wurde, liess sich eine bei 261—264° siedende Hauptfraction abscheiden. Dieselbe erstarrte, nach Inficirung mit einem Krystalle des Glycols, zum Theil und lieferte so eine weitere Menge desselben, während die von ihm abgesaugte Mutterlauge, mit Natriumnitrit und alkoholischer Salzsäure behandelt, sich anfangs rein blau und dann erst blaugrün färbte, d. h. die v. Baeyer'sche Reaction auf die Bindung $\Delta^{4(8)}$ gab. Auch die oben angeführten Eigenschaften des Diacetats $C_{10}H_{16}(C_2H_3O_2)_2$ lassen schwerlich eine andere Deutung zu als die, dass in demselben ein Gemenge der Acetate beider Glycole vorlag. Danach scheint die Wasserabspaltung aus dem Trioxymenthan in ähnlicher Weise zu verlaufen, wie nach v. Baeyer[1]) die Abspaltung von Bromwasserstoff aus dem Hydrobromid des Dihydrocarvons, in welchem das Bromatom dieselbe Stellung in der Seitenkette, wie das eine Hydroxyl des Trioxymenthans, einnimmt, unter dem Einflusse von Natrium- und Silberacetat erfolgt. Es entstehen nämlich bei dieser Abspaltung, je nach den Bedingungen, entsprechend den beiden Glycolen, aller Wahrscheinlichkeit nach die beiden normalen Producte: $\Delta^{8(9)}$ Dihydrocarvon und $\Delta^{4(8)}$ Dihydrocarvon zugleich mit ihrem Isomerisationsproducte, dem Carvenon, dessen Aethylenbindung nach G. Wagner[2]) in dem Hexamethylenringe liegend anzunehmen ist.

Schliesslich erlaube ich mir noch mitzutheilen, dass derselbe Dehydratationsversuch, bei 200° ausgeführt, qualitativ dieselben Producte geliefert hat, es war aber viel mehr Cymol und dementsprechend weniger Glycol entstanden. Daraus darf gefolgert werden, dass es vielleicht gelingen wird, bei einer unter 150° liegenden Temperatur die Bildung des Cymols vollkommen auszuschliessen. Ganz andere Resultate hat die Einwirkung von Acetylchlorid auf Trioxymenthan, welche bei 50° ausgeführt wurde, geliefert. Statt der α-Glycole habe ich bei dieser Reaction, nach dem Verseifen der entstandenen Pro-

[2]) Diese Berichte **28**, 1592.

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **26**, 357.

ducte, Sobrerol, welches an seinem Schmp. 130°.5—131°, seiner Krystallform und der charakteristischen Geschmacklosigkeit als solches erkannt wurde, erhalten. Auch in diesem Fall war aber neben dem Glycol auch Cymol entstanden. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Warschau, $\frac{10.}{22.}$ April 1896.

---

219. B. Tollens: Ueber den Nachweis der Pentosen mittels der Phloroglucin-Salzsäure-Absatz-Methode.

(Eingegangen am 18. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

1. Einleitung und Uebersicht.

Der qualitative Nachweis der Pentosen und Pentosane geschieht bekanntlich nach Wheeler und Tollens[1]) und Allen und Tollens[2]) (siehe ferner Bertrand)[3]) durch Erwärmen der Flüssigkeiten, welche die betreffenden Pentosen etc. enthalten, mit dem gleichen Volum reiner Salzsäure von 1.19 spec. Gew. und etwas Phloroglucin.

Erwärmt man die vorher farblose Mischung allmählich über einer kleinen Flamme, so tritt bei Gegenwart von Arabinose oder Xylose eine sehr schöne Kirschrothfarbe ein, und es zeigt sich, wenn man das Probirrohr vor den Spalt eines Spectralapparates bringt und das Licht einer leuchtenden Flamme durch die Flüssigkeit in den Apparat treten lässt, ein sehr deutlicher dunkler Absorptionsstreifen zwischen den Fraunhofer'schen Linien D und E des Spectrums. Dieser Streifen liegt folglich bei den gewöhnlichen Spectralapparaten, welche den brechbareren Theil des Spectrums auf der rechten Seite zeigen, rechts von der gelben Natriumlinie (welche man sehr leicht durch gleichzeitige Einführung einer Platinöse mit Soda in die leuchtende Flamme hervorruft).

Das Spectrum ist übrigens meistens ausser an der Stelle des obigen Streifens auch noch weiter rechts in der Gegend des Violet verdunkelt, und zwischen dieser Dunkelheit ganz rechts und dem Absorptionsstreifen sieht man eine hellere blaugrüne Region.

So schön diese Reaction ist, so wenig dauerhaft ist sie, denn sehr bald beginnt die rothviolette Flüssigkeit sich zu trüben und das Spectralbild wird undeutlich, indem erst der helle Zwischenraum rechts vom Absorptionsstreifen dunkel wird und der Streifen somit nicht

---

[1]) Ann. d. Chem. **254**, 329; diese Berichte **22**, 1046; **23** c, 16.
[2]) Ann. d. Chem. **260**, 290, 304; diese Berichte **23**, 137; **24** c, 116.
[3]) Bull. Soc. Chim. [3] 6, 259; diese Berichte **24** c, 964.

mehr als solcher zu unterscheiden ist, und indem dann auch die gelbe und rothe Partie im linken Theile des Spectrums schwarz werden, und man schliesslich nichts mehr sehen kann.

Es wird dies durch die Ausscheidung eines dunklen Absatzes bewirkt, welcher in Wasser unlöslich ist, und man kann bei Anwendung reiner Pentosen durch Zusatz von Alkohol zu der dunkel gewordenen Flüssigkeit den Absatz und das ursprüngliche Spectrum wiederherstellen, und ebenso kann man, wie Salkowski angegeben hat, die Flüssigkeit mit Amylalkohol schütteln, denn dieser löst den Farbstoff, welcher den charakteristischen Absorptionsstreifen zeigt, und führt ihn in die sich bildende obere Schicht.

Wenn nun auch der Nachweis der Pentosen in reinen Lösungen nicht die geringste Schwierigkeit bietet, so ist dies doch anders, wenn unreine Lösungen, z. B. Harn, Pflanzensäfte und dergl. vorliegen, denn es treten, abgesehen von Färbungen oder Spectralerscheinungen, welche diese Lösungen an und für sich bieten, beim Erwärmen der Flüssigkeit mit Salzsäure und Phloroglucin ausser der Pentosenreaction noch andere Färbungen auf, welche störend wirken, und welche insbesondere die Verdunkelung der Helligkeit im Grün verursachen, so dass der Streifen nicht mehr als solcher unterschieden werden kann und das Charakteristische der Erscheinung verschwindet.

Wenn der Pentosen-Streifen sich früher zeigt, als jene fremden Färbungen eintreten, bleibt die Erkennung der Pentosen gesichert, denn man sieht dann, wenn auch nur auf kurze Zeit, deutlich den Streifen, wenn aber die allgemeine Verdunkelung früher als der Pentosenstreifen sich zeigt, ist keine Erkennung der Pentosen auf diese Weise möglich, und auch Zusatz von Alkohol, Schütteln mit Amylalkohol mit oder ohne Zusatz von etwas Aether führt meistens nicht weiter, denn diese Flüssigkeiten lösen nicht nur die aus den Pentosen gebildete Substanz, sondern auch die daneben gebildeten braunen und gelben Stoffe.

Zuweilen führt nach Ebstein und C. Schulze[1]) die vorherige Entfärbung der Pentosen haltenden Harne mit Bleiessig oder Blutkohle zum Ziele, indem der nach Zusatz von Salzsäure und Phloroglucin beim Erwärmen entstehende Absorptionsstreifen früher auftritt als die allgemeine Verdunkelung.

Wünschenswerth war jedenfalls ein Mittel, die Substanz, welche den charakteristischen Streifen zwischen D und E hervorbringt, von den zugleich entstehenden gelben und braunen Stoffen, welche die allgemeine Verdunkelung bewirken, wenigstens theilweise zu trennen, und dies gelingt sehr leicht, wenn man, sobald die mit Phloroglucin

[1]) Virchow's Archiv f. pathol. Anat. etc. **129**, S. 401 (1892); s. a. Centralbl. f. d. med. Wissensch. 1892, Nr. 31.

und Salzsäure erwärmte Flüssigkeit ganz dunkel und undurchsichtig geworden ist, dieselbe filtrirt und den auf dem Filter bleibenden dunklen Absatz mit Wasser auswäscht, welches einen grossen Theil der fremden färbenden Bestandtheile beseitigt. So erhält man mit reinen Pentosen ein gelbes und bei gleichzeitiger Gegenwart von anderen Stoffen stark gelbe und braune Filtrate, welche im Spectralapparate wohl allgemeine Verdunkelung aber keine Absorptionsstreifen zeigen.

Auf dem Filter bleibt ein dunkler Absatz; dieser giebt, falls Pentosen vorhanden gewesen waren, beim Uebergiessen mit Alkohol Filtrate, welche den Pentosen-Streifen sehr deutlich zeigen.

Es ist dies also die Art des Operirens, welche ich, in Gemeinschaft mit Allen, bei Gelegenheit des Reagirens mit Orcin auf die Pentosen schon angewandt habe [1]), denn ich führte damals an, dass beim Erwärmen von Pentosen haltenden Flüssigkeiten mit Salzsäure und Orcin blauviolette Färbung auftritt, dass darauf die Flüssigkeit trübe wird und blaue Flocken liefert. Dieser Absatz giebt, wenn man ihn abfiltrirt und darauf in Alkohol löst, eine Lösung, welche den betreffenden Absorptionsstreifen der Orcinreaction sehr schön zeigt.

Während nun diese Orcinreaction wenig empfindlich ist und nur bei concentrirteren Pentosen-Lösungen gute Reaction giebt, kann man mittels dieser Art, die Reaction anzustellen, die Pentosen auch in recht verdünnten Lösungen nachweisen, wenn man statt des Orcins Phloroglucin anwendet.

Hierbei ist jedoch eine genaue Befolgung der Operationsweise nöthig, und ferner ist Rücksicht auf etwaige Gegenwart besonders von anderen Zuckerarten zu nehmen, welche die Erscheinungen modificiren können.

2. Genaue Anweisung zur Phloroglucin-Salzsäure-Absatz-Methode der Pentosen-Nachweisung.

Man gebe von der Lösung, welche man auf die Gegenwart von Pentosen (Arabinose oder Xylose) prüfen will, in ein Probirglas von ca. 1½ cm Durchmesser eine Schicht von 2½ bis 3 cm Höhe, füge nach Augenmaass das gleiche Volum Salzsäure von 0.19 spec. Gew. und mit einem Spatelchen ca. 25 bis 30 mg Phloroglucin hinzu und erwärme oberhalb der schon in ihrer Stellung vor dem Spectralapparat (gewöhnlicher Laboratoriums-Apparat von Desaga) befindlichen leuchtenden Flamme die Flüssigkeit ganz allmählich; bald tritt bei reinen Pentosen-Lösungen die schöne kirschrothe Färbung auf; man bringt nun das Probirrohr mittels eines Klemmen-Stativchens unmittelbar vor den Spectralapparat, so dass das Licht der Flamme

[1]) Ann. d. Chem. **260**, 305.

durch die Flüssigkeit auf den Spalt fällt, und beobachtet, ob der Streifen vorhanden ist und sich verstärkt. Dann erhitzt man etwas stärker, bis die Flüssigkeit eben anfängt zu kochen, aber noch nicht aufwallt, und beobachtet wieder, bis sich Verdunkelung der Reaction, allgemeine Trübung und Schwarzwerden des Gesichtsfeldes einstellen.

Nun wartet man 2 bis 3 Minuten, kühlt dann das Probirrohr durch Schütteln unter einem Wasserstrahl schnell ab und giesst den Inhalt auf ein vorher angefeuchtetes kleines Filter, welches sich behufs schnelleren Filtrirens in einem Trichter von 60° Winkelgrösse und mit möglichst engem Rohre befindet, so dass die filtrirende Flüssigkeit das Rohr ausfüllt und nach Art des Piccard'schen Filtrirrohres das Filter bald leer saugt.

Die abgelaufene Flüssigkeit ist gelb bis braun und zeigt allgemeine Beschattung, aber keinen Pentosenstreifen, und der Absatz auf dem Filter ist dunkel. Jetzt wäscht man zwei oder drei Mal den Filterinhalt mit Wasser aus, welches allmählich fast farblos abläuft. Hierbei verändert der Absatz seine Farbe und nimmt eine sehr deutlich violette Nüance an, falls Pentosen vorhanden gewesen waren (auch falls Galactose vorhanden war, s. u.). Man schleudert nun das Wasser aus dem Trichterrohr aus, setzt den Trichter auf ein anderes Probirrohr und füllt das Filter mit Alkohol von 93 pCt.; waren Pentosen vorhanden gewesen, so löst sich sehr bald der Filterinhalt zu einem violetroth passirenden Liquidum. Man giesst den durchgelaufenen Alkohol noch einmal auf das Filter und beobachtet dann das Filtrat vor dem Spectralapparat, indem man auf die meistens viel zu dunkle Lösung vorsichtig etwas Alkohol giesst; man schüttelt nun nach Bedarf sehr gelinde, um eine Lösung zu bekommen, welche genügend Licht durchlässt und den Pentosen-Streifen sehr schön zeigt.

Leider ist die Lösung meistens etwas trübe, und es ist mir noch nicht gelungen, dies z. B. durch Zusatz von etwas Thonerdehydrat zu beseitigen; diese Trübung und die hierdurch bewirkte Beschattung des Spectrums beeinträchtigen in etwas die Schärfe der Reaction, doch ist letztere immerhin recht bedeutend (s. u.). Die Violetfärbung, welche der Absatz beim Auswaschen annimmt, und welche das alkoholische Filtrat zeigt, ist immer vorhanden, falls Pentosen gegenwärtig waren, aber sie ist ohne den Absorptionsstreifen kein Beweis für das Vorhandensein von Pentosen, denn auch Galactose und Substanzen, welche Galactose enthalten, so Milchzucker und Raffinose, geben einen violettliche Nüancen zeigenden Absatz und violetbraune alkoholische Lösungen, aber sie geben keinen Absorptionsstreifen in der letztgenannten Flüssigkeit.

3. Prüfung der Methode mit verschiedenen Zuckerarten.

Zur Prüfung der Empfindlichkeit der Methode habe ich verschieden concentrirte Lösungen von Arabinose und Xylose in Wasser sowohl als auch in Harn (welcher für sich geprüft keine Pentosenreaction gab) auf diese Weise untersucht, und zwar habe ich zuerst die Flüssigkeit, welche durch Erwärmen mit Salzsäure und Phloroglucin sich gefärbt hatte, direct vor dem Spectralapparate geprüft und nachher den Absatz nach der obigen Methode.

Lösungen, welche 0.2 g Arabinose oder Xylose auf 100 ccm Wasser, also 2 promille Pentose, enthielten, gaben direct sowie mittels der Absatz-Methode den Streifen mit grosser Deutlichkeit.

Lösungen von gleicher Concentration in Harn gaben nach der Absatz-Methode den Streifen sehr deutlich. Direct sah ich ihn meistens nicht, wohl aber, als ich die Harnmischung vor dem Prüfen mittels Blutkohle entfärbte.

Lösungen mit 0.1 g Arabinose oder Xylose in 100 ccm Harn, also mit 1 promille Pentose, gaben direct keinen Streifen, wohl aber noch einen deutlichen Streifen, als die Absatz-Methode angewandt wurde.

Harnlösungen geringeren Gehaltes ($^1/_2$ oder $^1/_4$ promille) gaben zweifelhafte Resultate, so dass 1 promille wohl die Grenze des einigermaassen sicheren Erkennens der Pentosen im Harn anzeigt, doch scheint Xylose etwas leichter zu entdecken zu sein als Arabinose, weil ich mit einer Lösung, welche $^1/_2$ promille Xylose enthielt, ein Mal den Streifen, wenn auch nicht sehr deutlich, sah.

In rein wässrigen Lösungen liegt die Grenze etwas tiefer, denn $^1/_2$ promille-Lösungen von Arabinose gaben noch ziemlich erkennbare Streifen.

Bei Gegenwart anderer Zuckerarten, wie Dextrose, ist die Empfindlichkeit etwas geringer.

Zugleich habe ich einige der Pentosen-Lösungen mit Fehling'scher Lösung geprüft und gefunden, dass die Entstehung von Kupferoxydul noch eintritt, wenn auch die Flüssigkeiten so verdünnt sind, dass der Pentosen-Streifen nicht mehr erhalten wird.

Versuche mit anderen Zuckerarten gaben Folgendes[1]):

(Mit »direct« bezeichne ich die beim einfachen Erhitzen der betreffenden Lösungen mit Salzsäure und Phloroglucin eintretenden Erscheinungen, mit »Absatz« die auf dem Filter bleibende Abscheidung, mit »Alkohollösung« die schliesslich erhaltene alkoholische Lösung des Absatzes.)

a) Dextrose (*d*-Glucose). Direct: gelbe bis braune Färbung, allmählich beschattet, trübe, kein Streifen. Absatz: gering, nach

[1]) s. a. Bertrand, Bull. Soc. chim. (3) 6, 259.

dem Waschen gelbröthlich, ockerfarben. Alkohollösung: gelbroth, beschattet, kein Streifen.

b) Lävulose (*d*-Fructose). Direct: sehr schnell gelb bis braun, dunkel, kein Streifen. Absatz: erheblich, nach dem Waschen bräunlich. Alkohollösung: gelbbraun, kein Streifen.

c) Rohrzucker. Direct: wie bei Lävulose. Absatz: dunkel, nach dem Waschen gelbviolettlich, schwerlöslich in Alkohol. Alkohollösung: rothbraun, kein Streifen.

d) Galactose. Direct: gelbbraun, es schien eine Andeutung eines Streifens zu erscheinen, bald verschwand sie in der allgemeinen Beschattung. Absatz: dunkel, nach dem Waschen deutlich violettlich. Alkohollösung: rothbraun, kein Streifen.

e) Milchzucker. Direct: wie Galactose. Absatz: wie bei Galactose. Alkohollösung: tiefroth, kein Streifen.

f) Raffinose: Direct: kein Streifen beobachtet, sonst wie bei Galactose und Milchzucker.

g) Mannose. Direct: gelbbraun, kein Streifen. Absatz: dunkel, nach dem Auswaschen nicht violettlich oder gelbbraun, in Alkohol schwerlöslich. Alkohollösung: gelbbraun, kein Streifen.

h) Rhamnose. Direct: gelbbraun, Andeutung von Streifen, bald allgemeine Beschattung. Absatz: nach dem Auswaschen rothbraun, leicht in Alkohol löslich. Alkohollösung: gelbbraun, kein Streifen. Beschattung.

Man sieht aus dieser Uebersicht, dass die directe Beobachtung weniger sicher ist als die Beobachtung der Alkohollösung des ausgewaschenen Absatzes, weil einige Zuckerarten, nämlich die Galactose, Milchzucker, Rhamnose, Andeutungen eines Absorptionsstreifens bei der directen Beobachtung ergeben haben, während bei Untersuchung der Lösungen des Absatzes sich ausser bei den Pentosen nie Absorptionsstreifen gezeigt haben.

Ferner ist, wie angegeben, bei Anwendung von Galactose und ihren Derivaten, nämlich Milchzucker und Raffinose, der Absatz nach dem Auswaschen sehr deutlich violet, und es ist möglich, dass, wenn wie beim Harn diese Violetfärbung ohne Pentosenstreifen in der alkoholischen Lösung, auftritt, dies auf die Gegenwart von Derivaten des Milchzuckers oder der Galactose deutet. Es ist dies näher zu prüfen.

Die »Absätze« sind meistens ziemlich leicht löslich in Alkohol, mir ist jedoch aufgefallen, dass der mit Mannose gewonnene »Absatz« sich recht schwer und unvollständig in Alkohol löst.

4. Anwendung der obigen Reactionen auf einige Producte der Natur.

Als nächstes Object zur Anwendung der obigen Salzsäure-Phloroglucin-Absatz-Methode bot sich die Wiederholung der

Untersuchungen von Ebstein, C. Schulze, Cremer, Salkowski u. A. über den Uebergang von Pentosen der Nahrung in den Harn.

Zu diesem Zweck nahm ich 2 g Arabinose ein und fand den gleich nachher entleerten Harn wie sonst mehrfach frei von Pentosen, eine nach $^3/_4$ Stunden entleerte Probe (100 ccm) gab dagegen sowohl direct als auch nach der Absatz-Methode einen sehr schönen Absorptionsstreifen, und ferner gab der Harn mit Fehling'scher Lösung eine sehr starke lehmfarbene Abscheidung.

Nach $1^1/_4$ und $1^1/_2$ Stunden erhaltene Proben verhielten sich ebenso.

Nach 4 Stunden schienen die Reactionen schwächer zu sein, nach 11 Stunden war dies sehr erheblich der Fall, und nach 23 Stunden waren die Reactionen verschwunden.

Die Resultate dieser Versuche stehen in vollem Einklange mit denen der oben genannten Autoren, welche den Uebergang erheblicher Mengen der genossenen Pentosen in den Harn constatirt haben.

Versuche, in dem Harn eines in der Versuchstation meines Collegen F. Lehmann mit Erdnusskuchen und Heu gefütterten Hammels Pentosen nachzuweisen, schlugen fehl, denn es gelang mir nicht, eine directe Reaction hervorzurufen, und der Absatz war zwar violettlich, aber die rothbraunviolette Alkohollösung gab keinen Absorptionsstreifen.

Sulfitflüssigkeit von der Verarbeitung von Holz auf Cellulose hielt nach den Untersuchungen von Lindsey und Tollens[1]) ziemlich viel Mannose und merkwürdigerweise nur sehr wenig Xylose, sodass wir s. Z. letztere nur mit Schwierigkeit und nach Beseitigung anderer Stoffe haben nachweisen können.

Auf die obige Weise geprüft, gab etwas in Wasser wieder gelöste eingedunstete Sulfitflüssigkeit direct keinen Streifen, und der Absatz war, wie dies bei Mannose sich gezeigt hatte (s. o.), schwer löslich in Alkohol, sowie wenig violettlich. Die alkoholische Lösung zeigte einen recht schwachen Streifen.

Ferner habe ich einige Sorten Wein auf diese Weise auf die Gegenwart von Pentosen geprüft.

a) Abgedampfter Rückstand eines Rothweins unbekannter Herkunft gab nach dem Lösen in Wasser direct geprüft keine verwerthbare Erscheinung, indem bis zum rothen Theile des Spectrums Dunkelheit vorhanden war. Der beim Waschen violet gewordene Absatz gab mit Alkohol eine violetrothe Lösung mit deutlichem Streifen.

---

[1]) Ann. d. Chem. **267**, 351.

Italienischer Rothwein gab ohne Abdampfung untersucht dieselbe Erscheinung wie der Wein a und in der Lösung des Absatzes einen kleinen deutlichen Streifen, und als der Wein erst abgedampft und der wiedergelöste Rückstand der Prüfung unterworfen wurde, zeigte sich ebenfalls in der alkoholischen Lösung des Absatzes ein sehr deutlicher Streifen.

c) Weisswein (Etiquette Hochheimer) gab ohne Abdampfung direct untersucht einen sichtbaren Absorptionsstreifen, der aber bald in der eintretenden Dunkelheit verschwand. Der Absatz war violetroth, die alkoholische Lösung zeigte den Streifen.

d) Weisswein (Etiquette Mosel) gab ohne Abdampfung direct einen sehr deutlichen Streifen, ferner einen geringen violettlich werdenden Absatz und in der rothbraunen Alkohollösung einen freilich wenig deutlichen Streifen.

In einer Sorte Süsswein (Ungar. Ausbruch) dagegen gelang es mir weder direct noch nach der Absatzmethode einen deutlichen Pentosenstreifen hervorzurufen.

Ich ziehe aus diesen Versuchen mit Wein den Schluss, dass in den gewöhnlichen Weinen häufig Pentosen vorhanden sind; ob dies immer der Fall ist, müssen die Untersuchungen der Chemiker, welche sich speciell mit dem Wein beschäftigen, lehren.

Das Vorkommen von Arabinose oder Xylose im Wein ist eigentlich sehr erklärlich, denn die Pectinsubstanzen der hierauf untersuchten Beerenfrüchte enthalten besonders nach den Untersuchungen von Tromp de Haas und Tollens[1]) stets Pentosen. Wenn aus den Pectinstoffen des Traubensaftes Pentosen entstehen, oder wenn letztere ursprünglich im Traubensaft vorhanden sind, müssen sie im Weine bleiben, da die Pentosen bekanntlich der Alkoholgährung nicht fähig sind, und es wird die Reductionskraft des Weines gegen Fehling'sche Lösung, welche auch in den von mir geprüften Sorten nicht unerheblich war, häufig wenigstens theilweise nicht von Resten Lävulose, welche der Gährung entgangen sind, sondern von Pentosen herrühren.

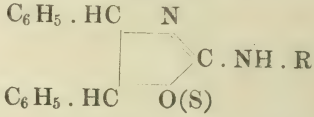
---

[1]) Ann. d. Chem. 286, 289. Diese Berichte 28, Ref. 745.

220. H. G. Söderbaum: Neue Condensationsproducte des Diphenyloxäthylamins.

(Eingegangen am 25. April.)

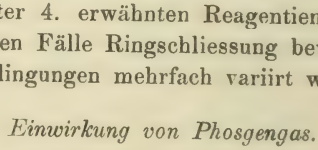
Wie vor einiger Zeit mitgetheilt wurde[1]), lassen sich die bei der Reaction zwischen Diphenyloxäthylamin einerseits und Isocyanaten bezw. Senfölen andererseits entstehenden Harnstoff- und Thioharnstoffderivate durch Einwirkung geeigneter Condensationsmittel unschwer in Fünfringe basischer Natur überführen, denen die allgemeine Formel



beigelegt wurde. Die Untersuchung ist seitdem auf einige weitere Derivate derselben Base ausgedehnt worden, und zwar bezweckten die Versuche in erster Linie eine genauere Kenntniss derjenigen Umstände, die das Eintreten bezw. das Ausbleiben der Ringschliessung beeinflussen. Es wurde in dieser Absicht das Verhalten des Diphenyloxäthylamins gegen folgende Reagentien einer näheren Prüfung unterworfen: 1. Phosgengas, 2. Chlorkohlensäureester, 3. Schwefelkohlenstoff, 4. Hydrate, Anhydride und Chloride verschiedener organischer Säuren. Es hat sich dabei herausgestellt, dass Phosgen und Schwefelkohlenstoff unmittelbar heterocyclische Verbindungen indifferenter oder schwach saurer Natur liefern. Chlorkohlensäureester giebt, wie zu erwarten, zunächst ein Urethan; dasselbe lässt sich indessen durch Abspaltung von Alkohol ohne Schwierigkeit in einen ringförmig geschlossenen Körper überführen, der mit dem aus Diphenyläthylamin und Phosgen erhältlichen Condensationsproduct identisch ist. Die unter 4. erwähnten Reagentien haben dagegen in keinem der untersuchten Fälle Ringschliessung bewirken können, obschon die Versuchsbedingungen mehrfach variirt wurden.

1. Einwirkung von Phosgengas.

4.5-Diphenyldihydro-2-aci-1.3-azoxol,



Die Base wurde in ziemlich viel Toluol gelöst und dann eine ebensolche Lösung von Kohlenoxychlorid hinzugegeben. Der sofort entstandene weisse, anscheinend amorphe Niederschlag (salzsaures Diphenyloxäthylamin) wurde nach einigem Stehen abfiltrirt, das Toluol

[1]) Diese Berichte 28, 1897.

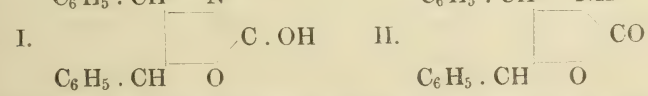
grösstentheils abdestillirt und der aus dem Rückstand gewonnene Körper durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Dichte Aggregate von weissen, strahlig angeordneten Nadeln (aus Alkohol) oder feine verfilzte Nädelchen (aus Benzol). Schmp. 189 bis 189.5°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aceton und Eisessig, löslich in Aether, schwer löslich in Ligroïn.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{13}NO_2$.
Procente: C 75.31, H 5.44.
Gef. » » 75.21, » 5.46.

Die Molekulargrösse wurde nach der Raoult-Beckmann'schen Gefrierpunktsmethode in Eisessiglösung bestimmt.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{13}NO_2$.
Procente: M 239.
Gef. » » 237.

Die Verbindung wird weder von verdünnten Säuren noch von Alkalien aufgenommen, auch nicht beim Kochen. Aus siedendem Essigsäureanhydrid liess sie sich unverändert umkrystallisiren. Mit Natriumnitrit konnte sie in Eisessiglösung behandelt werden, ohne in Reaction zu treten. Auch beim Erhitzen mit alkoholischem Kali und Jodäthyl im Rohr blieb sie grösstentheils unangegriffen. Die ausgeprägt indifferenten Eigenschaften der Substanz lassen auf die Abwesenheit irgend einer Hydroxylgruppe schliessen. Von den beiden in Betracht kommenden Formeln



dürfte somit die zweite unbedingt vorzuziehen sein, weshalb auch dem Körper die dementsprechende Benennung Aciazoxol beigelegt wurde in Anlehnung an die von Widman und seinen Schülern gebrauchte Nomenclatur.

2. Einwirkung von Chlorkohlensäureester.

Diphenyloxäthylurethan, $\begin{matrix} C_6H_5 . CH . NH . COOC_2H_5 \\ C_6H_5 . CH . OH \end{matrix}$.

Die Base (2 Th.) wurde in siedendem Benzol gelöst und die noch heisse Lösung mit (1 Th.) Chlorkohlensäureester versetzt. Aus der vom salzsauren Diphenyloxäthylamin abfiltrirten Flüssigkeit wurde nach dem Verjagen des Benzols ein krystallisirender Körper erhalten, der sich durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Benzol und Ligroïn oder noch besser aus 50procentiger Essigsäure reinigen liess. Derselbe stellt farblose Nädelchen dar, die constant bei 148—148.5° schmelzen. Er ist in Alkohol, Eisessig und heissem Benzol leicht, in Aether etwas weniger leicht, in Ligroïn nur sehr schwer löslich.

Von siedendem Wasser wird er merklich aufgenommen. Concentrirte Schwefelsäure löst mit tief violetrother Farbe.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{19}NO_3$.

Procente: C 71.58, H 6.67, N 4.91.
Gef. » » 71.21, » 6.76, » 5.34.

Als das Urethan im Luftbade auf 275° erhitzt wurde, spaltete sich Aethylalkohol ab. Das Erhitzen wurde so lange fortgesetzt, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten war.

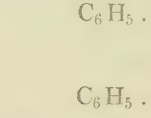
Der aus dem beim Erkalten erstarrenden Rückstand durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gewonnene Körper schmolz bei 189—189.5° und zeigte auch sonst genau dieselben physikalischen und chemischen Eigenschaften wie das eben beschriebene Diphenyldihydroaciazoxol, so dass an der Identität beider Producte nicht zu zweifeln ist.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{13}NO_2$.

Procente: N 5.86.
Gef. » » 5.99.

3. Einwirkung von Schwefelkohlenstoff.

4.5-Diphenyldihydro-2-thio-1.3-azoxol,



Diphenyloxäthylamin wurde mit einer zur Auflösung ungenügenden Menge Aethylalkohol übergossen und dann das Gemisch mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff etwa 9 Stunden auf dem Wasserbade rückfliessend gekocht. Die Reaction that sich durch reichliche Schwefelwasserstoffentwicklung kund. Nach beendigter Operation schieden sich aus der etwas dunkel gefärbten Flüssigkeit glänzende Prismen aus, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurden. Die Verbindung ist in den meisten organischen Solventien ziemlich leicht, in siedendem Wasser hingegen schwer löslich. Sie krystallisirt aus Alkohol besonders schön in länglichen, sternförmig gruppirten Tafeln, aus Wasser in kurzen, mikroskopischen Nädelchen. Schmp. 185°.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{13}NSO$.

Procente: C 70.59, H 5.10, N 5.49, S 12.55.
Gef. » » 70.39, » 5.24, » 5.53, » 12.59.

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde nach der Gefriermethode ausgeführt. Als Lösungsmittel diente Eisessig.

Ber. für $C_{15}H_{13}NSO$: M 255.
Gef. » 261.

Die Verbindung besitzt deutlich saure Eigenschaften. In verdünnten Säuren unlöslich, wird sie von Natronlauge schon in der Kälte aufgenommen und beim Ansäuern der alkalischen Lösung in

krystallinischem Zustande wieder ausgeschieden. Sie ist im Vergleich mit dem entsprechenden Azoxol durch erheblich grössere Reactionsfähigkeit ausgezeichnet. Von Oxydationsmitteln wird sie sowohl in saurer wie in alkalischer Lösung sofort angegriffen. Der im letzten Falle, leider in ziemlich schlechter Ausbeute, resultirende Körper ist schwefelfrei. Bei der Einwirkung von Natriumnitrit entstand ein schön krystallisirendes Product, das jedoch nicht die Eigenschaften einer Nitrosoverbindung besass. Ein Versuch, durch Erhitzen mit Aethyljodid und alkoholischem Kali im Rohr einen Ester zu bekommen, hatte tiefergreifende Zersetzung zur Folge, wobei der Schwefel als Mercaptan abgespalten wurde.

4. Einwirkung organischer Säurederivate.

a) Formylverbindungen.

Ameisensaures Diphenyloxäthylamin, $C_{14}H_{15}NO.HCOOH$, ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt aus einer concentrirten Lösung in Form weisser, perlmutterglänzender Blättchen, die bei 182° unter stürmischer Gasentwicklung schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{17}NO_3$.

Procente: C 69.50, H 6.56.

Gef. » » 69.67, » 6.14.

Das Salz geht beim Schmelzen unter Wasserabspaltung in das Monoformylderivat der Base über: $C_{14}H_{14}NO.COH$. Das nach dem Aufhören der Gasentwicklung rückständige Oel, welches einen eigenthümlichen, an Kresse erinnernden Geruch besass, erstarrte beim Erkalten krystallinisch und wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Nadeln, die in heissem Alkohol leicht, in Benzol schwer löslich sind. Erweicht bei 179° und schmilzt bei 182—183°.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{15}NO_2$.

Procente: C 74.69, H 6.22.

Gef. » » 74.24, » 6.36.

Das Diformylderivat, $C_{14}H_{13}NO.(COH)_2$, entstand, neben etwas Monoderivat, beim anhaltenden Kochen der Base mit wasserfreier Ameisensäure im Ueberschuss. Es ist in Alkohol und Aceton leicht, in Benzol weniger leicht, in Aether und Ligroïn kaum löslich. Krystallisirt aus Alkohol in schönen, glasglänzenden Nadeln, die bei 208° unter schwacher Gasentwicklung schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{15}NO_3$.

Procente: C 71.38, H 5.58, N 5.20.

Gef. » » 71.09, » 5.88, » 5.57.

Die Verbindung löst sich in verdünnten Säuren und Alkalien auch bei Siedehitze nur spurenweise auf. Beim Erhitzen mit mässig starker Salzsäure wurde als Hauptproduct salzsaures Diphenyloxäthylamin erhalten.

b) Acetylverbindungen.

Monoacetylderivat, $C_{14}H_{14}NO.COCH_3$. Aus Acetylchlorid und Diphenyloxäthylamin in Benzollösung. Spröde, strahlig angeordnete Nadeln (aus Alkohol). Schmp. 196—197°. Leichtlöslich in Aceton, sehr schwerlöslich in Aether und Benzol, unlöslich in Wasser sowie in Säuren und Alkalien.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{17}NO_2$.

Procente: C 75.29, H 6.67, N 5.49.

Gef. » » 74.94, » 7.00, » 5.74.

Diacetylderivat, $C_{14}H_{13}NO(COCH_3)_2$. Die Base wurde in fester Form ohne Verdünnungsmittel mit überschüssigem Acetylchlorid behandelt, wobei heftige Reaction unter Zischen und starker Wärmeentwicklung eintrat. Das Reactionsproduct wurde in Eisessig gelöst, mit Wasser gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt. In Aceton, heissem Alkohol und Benzol leicht, in Aether schwer löslich. Krystallisirt aus Benzol in kurzen, vierseitigen, quer abgeschnittenen Prismen, die häufig *T*- oder *X*-förmig verwachsen sind; aus Alkohol sehr hübsch in langen, makroskopischen Prismen. Schmp. 212—213°.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{19}NO_3$.

Procente: C 72.73, H 6.40, N 4.71.

Gef. » » 72.99, » 6.50, » 5.11.

Auffallender Weise schien die vorstehend beschriebene, mittels Acetylchlorid dargestellte Diacetylverbindung mit der von Goldschmidt und Polonowska aus Acetanhydrid erhaltenen nicht identisch zu sein, weil letztere angeblich bei 159° schmelzen soll[1]). Dieser Widerspruch veranlasste mich, den Versuch der genannten Autoren zu wiederholen.

a) Die Base wurde mit überschüssigem Essigsäureanhydrid erwärmt, bis Alles eben in Lösung gegangen war. Die beim Erkalten abgeschiedene Substanz schmolz nach gehörigem Umkrystallisiren aus Alkohol constant bei 196° und zeigte auch in ihren sonstigen Eigenschaften völlige Uebereinstimmung mit dem von mir auf andere Weise erhaltenen Monoacetylderivat.

b) Die Base wurde ferner mit — ebenfalls überschüssigem — Anhydrid anhaltend gekocht. Hierbei entstand ein Gemisch des bei 196° schmelzenden Mono- und des bei 212° schmelzenden Diacetylderivates, und zwar in wechselnden Verhältnissen, je nachdem das Kochen kürzere oder längere Zeit fortgesetzt wurde. Eine bei 159° schmelzende Verbindung konnte bei diesem Versuch nicht beobachtet werden, ebensowenig wie bei dem vorhergehenden. Die fragliche Angabe dürfte wohl daher aller Wahrscheinlichkeit nach auf einen Druckfehler zurückzuführen sein.

[1]) Diese Berichte 20, 494.

Zum weiteren Vergleich wurde noch das Isodiphenyloxäthylamin mit Essigsäureanhydrid behandelt unter Einhaltung der sub a) angeführten Versuchsbedingungen. Es resultirte dabei ein schön krystallisirendes, bei 152—153° schmelzendes Monoacetylderivat, das aus Benzol in weissen, filzigen Nadeln, aus Alkohol in langen, farblosen Prismen herauskommt.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{17}NO_2$.

Procente: C 75.29, H 6.67.

Gef. » » 75.43, » 6.70.

c) Benzoylverbindungen.

Monobenzoylderivat, $C_{14}H_{14}NO.COC_6H_5$, entstand neben Diphenyloxäthylaminchlorhydrat beim Hinzufügen von Benzoylchlorid zu der in Benzol gelösten Base. Es löst sich in siedendem Aceton ausgiebig, ist sonst in den üblichen organischen Lösungsmitteln schwer löslich, in Säuren und Alkalien so gut wie unlöslich. Feine, verfilzte, seideglänzende Nadeln. Schmp. 236—237°.

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{19}NO_2$.

Procente: N 4.42.

Gef. » » 4.83.

Dibenzoylderivat, $C_{14}H_{13}NO(COC_6H_5)_2$. Diphenyloxäthylamin wird von siedendem Benzoylchlorid unter Chlorwasserstoffentwicklung gelöst. Die Lösung schied beim Erkalten einen krystallinischen Körper ab, der nach Zugabe von etwas Benzol abfiltrirt, auf Thon getrocknet und zu wiederholten Malen mit Alkohol ausgekocht wurde. Der Körper zeichnet sich durch seine Schwerlöslichkeit in den meisten Lösungsmitteln aus. Mikroskopische Täfelchen, die bei 254° zu einem gelben Oel schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{28}H_{23}NO_3$.

Procente: C 79.81, H 5.46, N 3.33.

Gef. » » 79.59, » 5.78, » 3.54.

Das Verhalten gegen Säuren und Alkalien ist vollkommen gleich dem der Monoverbindung. Beim Erhitzen der Substanz entweder für sich oder im Chlorwasserstoffstrom entstanden schmierige Producte.

Da die Ausbeute an Dibenzoylderivat weit hinter der theoretischen zurückblieb, lag der Verdacht nahe, dass bei der Reaction noch ein zweiter Körper entstanden sei. Dem ist nun in der That so. Als nämlich das vom Biderivate ablaufende benzolische Filtrat zunächst vom Benzol durch Abdampfen, dann vom überschüssigen Benzoylchlorid durch Digeriren mit Natronlauge befreit wurde, hinterblieb ein fester Rückstand, welcher theils aus der schon bekannten Dibenzoylverbindung, theils und hauptsächlich aus einer neuen, in Alkohol leicht löslichen Substanz bestand. Letztere wurde dem Gemisch durch wiederholtes Extrahiren mit dem genannten Lösungsmittel entzogen und dann mehrmals aus Benzol umkrystallisirt. Der Körper

ist in Alkohol und heissem Benzol leicht, in Aether schwer löslich und schmilzt bei 186—187°. Enthält Krystallbenzol, das beim Erhitzen auf 90° rasch entweicht. Wie die Analyse darthut, ist er mit dem vorstehend beschriebenen Dibenzoylderivate isomer.

Analyse: Ber. für $C_{28}H_{23}NO_3$.

Procente: C 79.81, H 5.46, N 3.33.

Gef. » » 79.44, » 5.78, » 3.61.

Das als Ausgangsmaterial verwendete Diphenyloxäthylamin besass den schon von Goldschmidt und Polonowska angegebenen Schmp. 161° und muss demnach als nahezu völlig rein bezeichnet werden[1]). Nichts destoweniger betrug die Menge der gewonnenen Isodibenzoylverbindung etwa 25 pCt. der Gesammtausbeute. Ziemlich die einzige Annahme, die man im Hinblick auf diese Beobachtungen machen kann, ist die, dass unter Einwirkung des Benzoylchlorids eine partielle Umlagerung der ursprünglichen Base in das niedrigschmelzende Isodiphenyloxäthylamin stattgefunden hatte. Zur Bestätigung dieser Ansicht wurde die auf andere Weise (aus Benzoïnoxim und Natriumamalgam) erhaltene Isobase mit kochendem Benzoylchlorid behandelt. Die entstandene klare Lösung schied beim Erkalten nichts aus, erstarrte aber beim Digeriren mit lauwarmer Natronlauge zu einer zunächst gallertartigen, dann allmählich krystallinisch werdenden Masse. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt, schmolz die Substanz genau bei 186—187° und zeigte überhaupt eine völlige Uebereinstimmung mit dem früher aus der hochschmelzenden Base gewonnenen Nebenproducte.

Gothenburg, im April 1896.

---

221. Giacomo Ciamician und P. Silber: Zur Kenntniss der Tropinsäure.

(Eingegangen am 25. April.)

In unserer letzten Mittheilung über die Alkoloïde der Granatwurzelrinde[2]) haben wir eine neue Säure, die Granatsäure, beschrieben, welche durch Oxydation des *n*-Methylgranatolins entsteht und die wir als homolog mit der Tropinsäure aufgefasst haben.

Um über ihre Constitution Aufschluss zu erhalten, haben wir vorher einige Versuche mit der Tropinsäure angestellt, um an dieser

[1]) Dass die Base in absolut reinem Zustande um 1—2 Grade höher schmilzt, ist schon früher mitgetheilt worden; diese Berichte 28,2523; vergl. Zanetti, Gazz. chim. 20, 687.

[2]) Diese Berichte 29, 486.

besser bekannten Säure Erfahrungen zu sammeln, die dann beim Studium der Granatsäure verwerthet werden könnten. Diese Vorarbeit schien uns um so mehr geboten, da die Merling'sche Auffassung der Tropinsäure als *n*-Methylpiperidindicarbonsäure zwar sehr wahrscheinlich aber noch nicht völlig erwiesen ist.

Bekanntlich hat man bis jetzt aus der Tropinsäure durch Kohlensäureabspaltung noch kein sicher als solches erkanntes Piperidinderivat erhalten, und haben wir nun versucht, durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf höhere Temperatur eine glattere Zersetzung herbeizuführen. Dies gelingt nun auch in der That, doch konnten wir die dabei erhaltene Base mit Piperidin, mit dem sie gleiche Zusammensetzung zu haben scheint, noch nicht identificiren.

Da auf diesem Gebiete in der streitigen Frage nach der Constitution der Tropinsäure von verschiedener Seite gearbeitet wird, möchten wir durch diese Zeilen uns die ungestörte Beendigung unseres Versuchs sichern.

Wenn man Tropinsäure (2 g) im Rohr mit rothem Phosphor (1 g) und bei 127° siedender Jodwasserstoffsäure (10 ccm) auf 220° während 8 Stunden erhitzt, wird der Stickstoff nur zu kleinem Theile als Ammoniak abgespalten und die Bildung von Kohlenwasserstoffen und einer Fettsäure findet nur in kleiner Menge statt. Beim höheren Erhitzen sind hingegen diese die Hauptproducte der Reaction.

Zur weiteren Verarbeitung wurde der Rohinhalt zunächst mit Wasserdämpfen destillirt und alsdann mit Kali übersättigt; dabei tritt ein deutlicher piperidinartiger Geruch auf und beim nochmaligen Destilliren geht eine stark alkalische Lösung der Base über. Dieselbe wurde mit Salzsäure zur Trockne gebracht und lieferte dabei einen etwas zerfliesslichen Rückstand. Letzterer giebt in wässriger Lösung mit Platinchlorid keine deutliche Fällung, wohl aber mit Goldchlorid. Der Niederschlag, der sich erst beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter vorherigem Trüben der Lösung ausscheidet, kann durch Filtration von der öligen Beimengung, bevor die Ausscheidung der Krystalle erfolgt, getrennt werden. Man erhält so gelbe Krystallflitter von schwer bestimmbarer Form, welche bei 208—210° schmelzen.

Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen weisen auf die Formel des Piperidingoldchlorids hin:

Analyse: Ber. für $C_5H_{11}N.HAuCl_4$.
Procente: C 14.15, H 2.83, Au 46.22
Gef. » » 14.31, » 3.22, » 46.28.

Der Schmelzpunkt des Chloroaurates ist zwar von dem des Piperidingoldchlorids (Ladenburg giebt 204—206° an, wir fanden jedoch auch einen höheren Schmelzpunkt 215—217°, es kommt dabei viel auf die Art des Erhitzens an) nicht sehr verschieden, doch konnten

die Krystalle auch von fachkundiger Seite (Hr. Dr. Boeris hatte die Güte den Vergleich zu übernehmen) nicht mit jenen des Piperidingoldes identificirt werden. Die Uebereinstimmung beider Basen soll aber hiermit noch nicht ausgeschlossen sein. Weitere, im grösseren Maassstabe ausgeführte Versuche werden hoffentlich bald die Sache entscheiden, da die vorliegenden sehr viele Deutungen zulassen; denn wenn die Base kein Piperidin sein sollte, drängt sich unwillkürlich die Vermuthung auf, es könnte ein Methylpyrrolidin vorliegen, da z. B. das α-Methylpyrrolidingold nach Ladenburg[1]) bei 212° schmilzt.

Bologna, 21. April 1896.

---

222. J. U. Nef: Ueber die Einwirkung von Acylchloriden auf die Salze der Nitroparaffine.

[Mittheilung aus dem Kent Chemical Laboratory, University of Chicago.]

(Eingegangen am 28. April.)

In meiner Abhandlung »über die Constitution der Salze der Nitroparaffine« [2]) habe ich bemerkt, dass die Versuche über die Einwirkung von Säurechloriden auf die Natriumsalze von Nitromethan und -äthan fortgesetzt werden. Hr. L. W. Jones hat sich nun seit beinahe zwei Jahren unter meiner Leitung mit Versuchen in dieser Richtung beschäftigt.

Die Entdeckung von Isophenylnitromethan, $C_6H_5CH:\underset{\cdot\cdot}{N}.OH$, $\quad O$

von Hantzsch und Schultze[3]), welche nur als eine schöne Bestätigung meiner Arbeiten über Nitroparaffine betrachtet werden kann, sowie auch ihre Mittheilung, dass sie weitere Versuche mit Nitrofettkörpern in Angriff zu nehmen gedenken, veranlassen mich, schon jetzt kurz die von Hrn. Jones erhaltenen Resultate mitzutheilen: Hr. Jones wird dann selbst später seine Versuche ausführlich publiciren.

Einwirkung von Benzoylchlorid auf Natriumnitroäthan.

Bei der Behandlung von 20 g Natriumnitroäthan mit 28.8 g, einem Molekül, Benzoylchlorid entstehen, nach 2tägigem Stehenlassen bei 0°, folgende Producte, ganz gleich, ob man die Versuche in wässriger Lösung oder in absolut ätherischer Suspension ausführt.

---

[1]) Ann. d. Chem. **279**, 356.
[2]) Ann. d. Chem. **280**, 288.
[3]) Diese Berichte **29**, 699.

	Neutraler Theil. $CH_3.COCOC_6H_5:NOCOC_6H_5$ (Hauptproduct). Dibenzoylacethydroxamsäure. $C_6H_5COCOC_6H_5:N.OCOC_6H_5$ Dibenzoylbenzhydroxamsäure.	Löslich in $NaHCO_3$. $CH_3.COH:NOCOC_6H_5$ Benzoylacethydroxamsäure. C_6H_5COOH Benzoësäure.	Löslich in NaOH. $C_6H_5COH:NOCOC_6H_5$ Benzoylbenzhydroxamsäure. C_6H_5COOH Benzoësäure.
rsuch I,	100 g Wasser 12.3 g	6.5 g	3.2 g
» II,	100 » » 18.0 »	—	7.2 »
» III,	100 » » 16.5 »	6.5 g	6.4 »
» IV,	135 » Aether 19.3 »	4.7 »	3.5 »

Der Versuch, der in absolut ätherischer Lösung ausgeführt wurde, soll hier etwas ausführlicher beschrieben werden (die anderen Experimente wurden in ganz ähnlicher Weise durchgearbeitet). Es findet sofort eine Reaction statt; die Lösung färbt sich zunächst grün und zuletzt nimmt sie eine rothbraune Färbung an. Benzoylchlorid ist nach 2 Tagen nicht mehr vorhanden. Der in Aether unlösliche Theil wog 13.5 g und bestand hauptsächlich aus Kochsalz (mit Spuren Natriumnitrit). Das ätherische Filtrat wurde durch 4tägiges Stehenlassen über Schwefelsäure im Vacuum von Aether und von regenerirtem Nitroäthan befreit. Das rückständige Oel wog 28.5 g, woraus sich, da kein gasförmiges Product gebildet wird, ein Verlust von 6.8 g Material berechnet, welches wahrscheinlich gänzlich auf Nitroäthan zu rechnen ist, dessen Gegenwart nach dem Verdunsten des Aethers deutlich durch den Geruch zu erkennen war.

Das Oel, 28.5 g, wurde zunächst in Aether aufgenommen und dann mit 100 ccm kalter Natriumbicarbonatlösung (10 pCt.) behandelt.

Benzoylacethydroxamsäure, $CH_3.COH:NOCOC_6H_5$. Die erhaltene Bicarbonatlösung wurde sofort mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und darauf mit Aether extrahirt; es wurden 4.7 g fester Rückstand erhalten, welcher aus 2.8 g Benzoësäure und aus 1.9 g Benzoylacethydroxamsäure bestand. Die Trennung dieser Körper gelang leicht durch Auskochen mit heissem Ligroïn (Sdp. 70—80°), worin nur die erstgenannte Substanz sich auflöst. Die Benzoylacethydroxamsäure wurde durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt; sie ist dimorph; der grösste Theil krystallisirt aus Aether in wasserhellen messbaren Krystallen vom Schmp. 98—99°; die ätherischen Mutterlaugen, mit Ligroïn (Sdp. 40—60°) versetzt, liefern klare durchsichtige Krystalle vom Schmp. 69—70°; beim Aufbewahren aber werden diese allmählich matt und zerfallen dann in ein weisses Pulver, welches bei 98° schmilzt und beim Umkrystallisiren aus Aether nur die höher schmelzenden (98—99°) Krystalle liefert. Genau dieselben Erscheinungen wurden bei der synthetisch dargestellten Benzoylacethydroxamsäure beobachtet (s. unten).

Analyse: Ber. für $C_9H_9NO_3$.

Procente: C 60.33, H 5.02, N 7.83.

Gef. » » 60.27, » 5.15, » 8.16.

Dass die erhaltene Substanz wirklich mit Benzoylacethydroxamsäure identisch ist, wurde durch ihre Synthese aus Acethydroxamsäure, $CH_3 . COH : NOH$, und Benzoylchlorid, nach der Baumann-schen Methode, festgestellt. Die Ausbeute ist beinahe quantitativ und das erhaltene Product zeigte sich bei sorgfältigem Vergleich als vollkommen identisch mit dem aus Natriumnitroäthan erhaltenen Körper: es wurden ebenfalls die oben erwähnten beiden Modificationen erhalten, und die niedrig, bei 69—70°, schmelzende Form verwandelte sich beim Aufbewahren langsam in die andere Form.

Analyse: Ber. für $C_9H_9NO_3$.

Procente: N 7.83.

Gef. » » 7.90.

Die oben erwähnte, mit Bicarbonat behandelte ätherische Lösung wurde nun mit 100 ccm kalter zehnprocentiger Natronlauge gewaschen; die roth gefärbte alkalische Lösung gab beim Ansäuern und Extrahiren mit Aether 3.5 g Material, welches aus 0.4 g Dibenzhydroxamsäure, Schmp. 151°, und aus 3.1 g Benzoësäure bestand (durch Lösen in Natronlauge und Sättigen mit Kohlensäure getrennt). Die Gegenwart von Spuren von Aethylnitrolsäure und von Acethydroxamsäure wurde nachgewiesen. Es wird unten klargelegt, dass die mit Natronlauge erhaltenen Producte nicht in dem ursprünglichen Reactionsproduct als solche vorhanden waren, sondern dass sie aus dem neutralen Hauptproducte durch die Behandlung mit Aetzalkali entstanden sind.

Neutraler Theil, Hauptreactionsproduct. Die ätherische mit Alkalien behandelte Lösung giebt nun, nach dem Trocknen mit Chlorcalcium und Verdunsten des Aethers bei vermindertem Druck, eine grosse Menge eines neutralen Oeles (19.3 g) — das Hauptproduct der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Natriumnitroäthan. Dasselbe besitzt folgende Eigenschaften: zersetzt sich beim Destilliren selbst unter vermindertem Druck; unlöslich in Wasser und in verdünnten Alkalien, wird aber beim Liegenlassen mit verdünnten Aetzalkalien langsam in Diacylhydroxamsäure und in Monoacylhydroxamsäure nebst Benzoësäure zersetzt. Concentrirte Salzsäure spaltet es in Benzoësäure, Essigsäure und Hydroxylamin (nebst Spuren Salmiak). Alkoholisches Kali (2.3 g Aetzkali enthaltend) spaltet es (6.2 g) in der Kälte unter Bildung von Dibenzhydroxamsäure (1 g vom Schmp. 153—155° auch analysirt), von Benzoylacethydroxamsäure, $CH_3 . COH : NOCOC_6H_5$, 1.4 g, wovon 1 g bei 98° schmolz und 0.4 g bei 67—70° (d. h. es entstehen beide Modificationen), von Benzoësäure 1.6 g und von Benzoëäther 2.7 g.

Die wässrige Lösung zeigte die Gegenwart von Acethydroxamsäure, doch konnte die Menge derselben nicht quantitativ bestimmt

werden wegen Mangel einer zweckmässigen Methode. Aethylnitrolsäure war nur in Spuren gebildet worden.

Durch diese Thatsachen wird es klar, dass das neutrale Oel aus einem Gemisch von viel Dibenzoylacethydroxamsäure, $CH_3 . COCOC_6H_5 : NOCOC_6H_5$, und von dibenzoylirter Benzhydroxamsäure, $C_6H_5COCOC_6H_5 : NOCOC_6H_5$, besteht. Die Entstehung des letzteren Körpers erklärt sich leicht durch eine Verdrängung der Acetylgruppe in der Benzoylacethydroxamsäure durch Benzoyl.

Die Resultate der drei Versuche über die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Natriumnitroäthan in wässriger Lösung sind oben in der Tabelle kurz angegeben. In diesen Fällen wurde immer eine kleine Menge Benzoyläthylnitrolsäure, $\overset{CH_3 . CH : NOCOC_6H_5}{\underset{NO_2}{\dot{}}}$, erhalten, welche sich beim Stehenlassen des ursprüngliches Oels in Krystallen vom Schmp. 133° ausschied.

Die bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Natriumnitroäthan erhaltenen Resultate erklären sich sehr einfach und ungezwungen in folgender Weise: es entsteht zunächst, unter directem Ersatz des Metalls durch Benzoyl, das Product $\overset{CH_3 . CH : N . OCOC_6H_5}{\underset{O}{\ddot{}}}$; dieses zerfällt nun, als ein Derivat der Salpetersäure, $\overset{O : N . OH}{\underset{O}{\ddot{}}}$, bei 0° spontan, durch intramolekulare Oxydation in Benzoylacethydroxamsäure, $CH_3COH : NOCOC_6H_5$, welche, als starke Säure, vorhandenes Natriumnitroäthan, unter Regenerirung von Nitroäthan und Bildung des Natriumsalzes von Benzoylacethydroxamsäure, zersetzt; das zuletzt genannte Salz wird dann einfach durch Benzoylchlorid in Dibenzoylacethydroxamsäure, $CH_3 . COCOC_6H_5 : NOCOC_6H_5$, übergeführt. Ein kleiner Theil der gebildeten Benzoylacethydroxamsäure, $CH_3 . COH : NOCOC_6H_5$, wird aber, unter Verdrängung der Acetylgruppe durch überschüssig vorhandenes Chlorbenzoyl, in Dibenzhydroxamsäure, $C_6H_5COH : NOCOC_6H_5$, übergeführt, welche, in der Form des Natriumsalzes, mit Chlorbenzoyl die dibenzoylirte Benzhydroxamsäure, $C_6H_5COCOC_6H_5 : NOCOC_6H_5$, liefert.

Die Vorgänge, die bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Natriumnitroäthan stattfinden, sind noch nicht vollständig ausgearbeitet; es entstehen wahrscheinlich, aber in untergeordneter Menge, Derivate der Carbäthoxyacethydroxamsäure, $CH_3COH : NOCOOC_2H_5$. Diese Substanz ist synthetisch dargestellt worden aus Acethydroxamsäure und Chlorkohlensäureäther. Prachtvolle lange Nadeln aus Aether-Ligroïn vom Schmp. 71—72°.

Analyse: Ber. für $C_5H_9NO_4$.

Procente: N 9.52.
Gef. » » 9.53.

Das Hauptproduct bei der erwähnten Reaction ist aber Carbäthoxyäthylnitrolsäure, $CH_3 . \overset{NO_2}{\overset{|}{C}} : NOCOOC_2H_5$. Diese Substanz wurde ferner synthetisch aus Aethylnitrolsäure und Chorkohlensäureäther, nach der Methode von Baumann, dargestellt. Gelbliches Oel vom Sdp. 143—144° bei 17 mm Druck.

Analyse: Ber. für $C_5H_8N_2O_5$.

Procente: C 34.09, H 4.54.

Gef. » » 34.60, » 4.54.

Die Bildung dieser Substanz bei obiger Reaction ist ebenfalls auf eine intramolekulare Oxydation des primär entstehenden Körpers $CH_3 . CH : \underset{\cdot\cdot}{N}OCOOC_2H_5$ zurückzuführen.
$\quad\quad\quad

Es scheint mir überhaupt, dass die von Hantzsch und Schultze[1]) vorgeschlagene Formel für diese Salze, $\begin{array}{c} RCH.NONa \\ \diagdown\ \diagup \\ O \end{array}$, sowie auch die für Isophenylnitromethan, $\begin{array}{c} C_6H_5CH.NOH \\ \diagup \\ O \end{array}$, durch die von mir[2]) und von Hrn. Jones entdeckten merkwürdigen intramolekularen Oxydationen vollständig ausgeschlossen ist, und zweifle ich nicht im Geringsten, dass die genannten Chemiker bei genauer und gerechter Berücksichtigung unserer Versuche zu demselben Schluss kommen müssen.

Es giebt in der Literatur eine ganze Anzahl Beobachtungen, welche nur auf eine intramolekulare Oxydation von Nitrokörpern zurückzuführen sind, so z. B. die von Baeyer und Drewson beobachtete Bildung von Indigo aus *o*-Nitrobenzaldehyd und Aceton resp. Aldehyd mittels Alkalien[3]), sowie auch diejenige von Engler und Dorant[4]) aus *o*-Nitrobenzylidenacetophenon im Sonnenlicht; ferner die von O. Fischer und Hepp beobachtete Entstehung von Dinitrosostilben aus Nitrotoluol und methylalkoholischem Kali[5]) u. a. dgl. m. Dass die Verhältnisse beim Nitramid resp. bei dessen Alkyl- und Alphylderivaten, $RNH.NO_2$ und $C_6H_5NH.NO_2$, genau dieselben sind wie bei den Nitroparaffinen liegt auf der Hand und ist ohne weiteres verständlich.

Schliesslich seien hier nur noch einige Bemerkungen erlaubt betreffs der Erörterungen V. Meyer's[6]) über meine frühere Arbeit über Nitroparaffine: es ist zu bedauern, dass V. Meyer, wie es scheint, sich nicht die Mühe genommen hat, diese Arbeit sorgfältig zu lesen; er sagt (S. 3157), dass ich mir widerspreche betreffs der Zersetzung des Natriumnitromethans durch Säuren. Dies ist nicht richtig, wovon jeder sich überzeugen kann. Ich habe ferner gezeigt, dass man unter ganz bestimmten Bedingungen aus Natriumnitromethan und -äthan einen erheblichen Theil als freie Nitrokörper regeneriren kann (S. 270, 274); die späteren Versuche V. Meyer's (S. 203—204) sind deshalb einfach als eine Bestätigung meiner Versuche zu betrachten. Die Gründe hierfür sind auch ganz klar: die zunächst mittels Säuren entstehenden Körper, $\begin{array}{c} CH_2:\underset{\underset{O}{\cdot\cdot}}{N}OH \end{array}$ resp. $\begin{array}{c} CH_3.CH:\underset{\underset{O}{\cdot\cdot}}{N}OH \end{array}$ (vergl. Ann. d. Chem. **280**, 269, 281), gehen, bei

[1]) Diese Berichte **29**, 699.
[2]) Ann. d. Chem. **280**, 264—289.
[3]) Diese Berichte **15**, 2860.
[4]) Diese Berichte **28**, 2499.
[5]) Diese Berichte **26**, 2231.
[6]) Diese Berichte **27**, 3156—3158; **28**, 202—204.

sehr niederer Temperatur und bei Abwesenheit von überschüssiger Säure, in gewöhnliches Nitromethan resp. Nitroäthan über, bevor sie sich durch intramolekulare Oxydation zersetzen können.

V. Meyer berücksichtigt ferner garnicht alle meine übrigen Versuche, wie z. B. die Einwirkung von Jodalkylen auf Dinitroäthansilber und auf Nitrocyanacetamidsilber (fulminursaures Silber), welche die Frage nach der Constitution der Salze viel schärfer beweisen; ferner wird die Bildung von Knallquecksilber aus Natriumnitromethan und Sublimat nicht erwähnt, ebenfalls nicht die Thatsache, dass Nitroäthanquecksilberchlorid niemals in Nitroäthan zurückgeführt werden kann.

Die Frage nach der Constitution der Salze der Nitroparaffine betrachte ich als endgültig erledigt; dass dies noch nicht allgemein acceptirt wird, beruht nicht auf der Unsicherheit der experimentellen Beweise, sondern nur auf der Macht einer alten Auffassung[1]).

223. Heinrich Goldschmidt und Otto Girard: Kryoskopische Versuche mit Phenolsalzen.

[Mitgetheilt von H. Goldschmidt.]

(Eingegangen am 16. April; mitgetheilt von Hrn. S. Gabriel.)

Die Versuche, die ich hier mittheile, sind grösstentheils schon vor vier Jahren ausgeführt worden[2]). Sie schliessen sich an die Versuche über Aldoxime an, die vor einiger Zeit veröffentlicht wurden[3]). Ich will die Veröffentlichung der Arbeit nicht mehr zurückhalten, weil sie mir sehr wohl geeignet erscheint, unrichtige Meinungen über den Werth der kryoskopischen Methode zum Nachweis hydrolytischer Spaltungen und über die Hydrolyse von Salzen schwacher Säuren, wie sie in der letzten Zeit geäussert wurden, zu corrigiren.

Um die Hydrolyse eines Salzes einer schwachen Säure zu bestimmen, lassen sich verschiedene Methoden anwenden. Wohl die genaueste wäre die auf Anwendung der Leitfähigkeit basirte, wenn man den sinnreichen Kunstgriff benutzt, mittels dessen Bredig[4]) die Hydrolyse einiger Chlorhydrate von Anilinbasen und des salzsauren Betaïns bestimmt hat.

Eine andere Methode hat vor einigen Jahren Shields[5]) veröffentlicht. Er berechnete den Grad der hydrolytischen Spaltung einiger

[1]) Ann. d. Chem. 287, 271 [2]) Girard, Dissertation, Zürich 92.
[3]) Goldschmidt u. Röder, diese Berichte 28, 2013.
[4]) Zeitschr. f. phys. Chem. 8, 321.
[5]) Zeitschr. f. phys. Chem. 7, 167.

Alkalisalze von schwachen Säuren, indem er die Geschwindigkeit bestimmte, mit der diese Salzlösungen Aethylacetat verseifen. Ganz einwurfsfrei ist diese Methode indessen nicht, und scheint es, dass die Shield'schen Werthe wohl etwas zu klein ausgefallen sind[1]).

Auch auf elektrometrischem Wege muss sich die Hydrolyse feststellen lassen. [2]).

Endlich kann noch die kryoskopische Methode benutzt werden. Diese liefert nun, wenigstens bei binären Elektrolyten, bis jetzt keine quantitativen Resultate, hingegen ist sie bei Salzen von Säuren, die ungefähr die Stärke des Phenols besitzen, sehr wohl geeignet, das Vorhandensein einer hydrolytischen Spaltung qualitativ nachzuweisen. Und vielleicht wird es sogar möglich sein, diese Methode mit der Zeit zu einer quantitativen zu erweitern.

Wir wollen an dem Beispiel des Phenolnatriums die hier vorliegenden Verhältnisse besprechen. Die Gefrierpunktserniedrigung Δ, die das Wasser erleidet, wenn in 1000 g n Grammmoleküle eines Nichtelektrolyten gelöst sind, wird nach der bekannten Formel von Raoult gefunden.

$$\Delta = 1.89\ n.$$

Hat man es hingegen mit einem Elektrolyten zu thun, so wird die Formel zu

$$\Delta = 1.89\ i\ n,$$

worin i das Verhältniss bedeutet, in welchem die Molekülzahl durch die Dissociation verändert ist.

Nun wird aber Phenolnatrium bei der Lösung in Wasser nicht nur zu einem Theil die elektrolytische Dissociation erleiden, die durch die Gleichung

$$C_6H_5 . ONa = C_6H_5\overset{-}{O} + \overset{+}{Na}$$

ausgedrückt wird, sondern ein Theil erleidet auch die hydrolytische Spaltung im Sinne der Gleichung

$$C_6H_5ONa + H_2O = C_6H_5OH + NaOH.$$

Das abgespaltene Natron wird zum grösseren Theil in seine Ionen Na und OH zerfallen, ein kleiner Theil wird ungespalten sein. Macht man die Annahme, dass der Werth i für Phenolnatrium und für Natriumhydroxyd gleich gross ist, so wird Δ, wenn wir das abgespaltene Phenol mit x bezeichnen (x bedeutet Grammmoleküle), durch folgende Formel bestimmt sein:

$$\Delta = 1.89\ (i\ n + x$$

Wir wollen nun sehen, wie gross, die Richtigkeit obiger Berechnung vorausgesetzt, die durch die Hydrolyse hervorgerufene Gefrier-

[1]) Vergl. J. J. A. Wijs. Die elektrolytische dissociatie van water. Dissertation, Amsterdam 1893, S. 69.

[2]) Kahlenberg, Zeitschr. f. phys. Chem. 17, 591.

punktserniedrigung beim Phenolnatrium ausfallen wird. Bei unseren Versuchen verfuhren wir in der Weise, dass wir in eine Natronlösung von bekanntem Gehalt und Gefrierpunkt die dem Natron äquivalente Menge der zu untersuchenden Säure eintrugen. Unter Anwendung einer Lauge von der Normalität 0.465, deren Gefrierpunkt bei — 1.628° lag, käme es also darauf an, um wie viel der Gefrierpunkt unter diesen Werth sinkt, wenn die Lauge mit Phenol abgesättigt wird. Die Gefrierpunktänderung durch den Mehrgehalt an Wasser, das der Salzbindung entspricht, kann vernachlässigt werden. Nun hat Shields die Constante der Hydrolyse für Phenolkalium bei 24.1° zu 0.000093 gefunden. Dieser Werth kann aber nicht ohne Weiteres gebraucht werden, denn bei — 1.6°, der Versuchstemperatur, wird die Constante, da die Hydrolyse unter Wärmebindung stattfindet, eine wesentlich kleinere sein. Aus der Neutralisationswärme des Phenols, 7660 ca., berechnet sich diese Constante approximativ zu 0.000025. Daraus findet man, dass eine 0.465 normale Phenolnatriumlösung bei — 1.6° zu 0.73 pCt. hydrolytisch gespalten ist. Demnach ist $x = 0.0034$ und die dadurch bewirkte Gefrierpunkserniedrigung 0.007°, also eine sehr kleine, die bei der gewöhnlichen Art, derartige Depressionen zu bestimmen, kaum mit Sicherheit festzustellen ist.

Dazu kommt noch, dass die oben gemachte Annahme, dass das i für Phenolnatrium und für Natriumhydroxyd gleich sei, nicht streng richtig ist. Wenn auch die i-Werthe für Lösungen gleicher Normalität im Allgemeinen nicht sehr differiren, so sind sie doch nicht völlig gleich, wodurch eine neue Unsicherheit in die Rechnung gebracht wird. Demnach sähe es mit dem kryoskopischen Nachweis der Hydrolyse thatsächlich trostlos aus, wenn nicht das Experiment beweisen würde, dass hier noch andere Verhältnisse obwalten, die in der oben gegebenen Ableitung nicht berücksichtigt sind.

Ich gebe im Folgenden die Versuche, die mit den alkalischen Lösungen von Phenol, *m*-Kresol, Thymol, α- und β-Naphtol ausgeführt sind. Die Versuchsanordnung war die, dass in einem Beckmann'schen Apparat der Gefrierpunkt der Natronlauge bestimmt wurde, worauf man successive das zu untersuchende Phenol eintrug, bis schliesslich Sättigung erreicht war. Nach jeder Eintragung wurde der Gefrierpunkt von Neuem bestimmt.

Die Natronlösungen waren durch Auflösen von Natriummetall in Wasser bereitet. Die meisten Versuche waren mit zwei Laugen, die als Lauge I und Lauge II bezeichnet sein mögen, ausgeführt. Lauge I war 0.465 normal (auf 1000 g Wasser) und besass den Gefrierpunkt — 1.628°. Daraus berechnet sich i für Natriumhydroxyd zu 1.86. Lauge II war von der Normalität 0.619, der Gefrierpunkt lag bei — 2.138°, i berechnet sich daraus zu 1.82. Wo Natronlaugen von

anderen Concentrationen verwendet wurden, ist es besonders bemerkt. Bei den meisten Versuchen kamen 20 ccm Lauge zur Verwendung.

1. Phenol.

Versuch mit der Lauge I.
20 ccm entsprechen 0.8742 g Phenol.

Gewicht der Substanz	Depression
0.2536	0.039
0.7849	0.130
0.8445	0.134
0.8664	0.136

Versuch mit der Lauge II.
20 ccm entsprechen 1.164 g Phenol.

Gewicht der Substanz	Depression
0.6298	0.148
0.7064	0.172
0.8358	0.200
1.0739	0.254

2. *m*-Kresol.

Versuche mit der Lauge I.

20 ccm entsprechen 1.004 g *m*-Kresol.

1. Versuchsreihe.

Gewicht der Substanz	Depression
0.1622	0.035
0.3160	0.067
0.8017	0.157
0.9789	0.180
1.0076	0.195

2. Versuchsreihe.

Gewicht der Substanz	Depression
0.1551	0.020
0.5581	0.108
0.8262	0.168
1.0025	0.192

Versuche mit der Lauge II.

20 ccm entsprechen 1.337 g *m*-Kresol.

1. Versuchsreihe.

Gewicht der Substanz	Depression
0.1741	0.043
0.4858	0.127
1.2069	0.300
1.3294	0.341

2. Versuchsreihe.

Gewicht der Substanz	Depression
0.1530	0.038
0.4664	0.120
0.9885	0.250
1.3243	0.340

3. Thymol.

Versuche mit der Lauge I.

20 ccm entsprechen 1.395 g Thymol.

1. Versuchsreihe.

Gewicht der Substanz	Depression
0.2381	0.061
0.5022	0.125
0.7817	0.190
1.1376	0.270
1.3806	0.310

2. Versuchsreihe.

Gewicht der Substanz	Depression
0.2286	0.046
0.6517	0.138
1.1440	0.240
1.3864	0.278

Versuche mit der Lauge II.
20 ccm entsprechen 1.857 g Thymol.

1. Versuchsreihe.		2. Versuchsreihe.	
Gewicht der Substanz	Depression	Gewicht der Substanz	Depression
0.5391	0.170	0.4261	0.148
1.1346	0.351	0.9378	0.290
1.6263	0.489	1.6222	0.480
1.8164	0.540	1.8337	0.530

4. α-Naphtol.
Versuche mit der Lauge I.
20 ccm entsprechen 1.334 g α-Naphtol.

1. Versuchsreihe.		2. Versuchsreihe.	
Gewicht der Substanz	Depression	Gewicht der Substanz	Depression
0.1899	0.017	0.4927	0.058
0.3822	0.056	0.7735	0.083
0.8156	0.093	1.1212	0.096
1.3152	0.099	1.3325	0.098

Versuche mit der Lauge II.
20 ccm entsprechen 1.783 g α-Naphtol.

1. Versuchsreihe.		2. Versuchsreihe.	
Gewicht der Substanz	Depression	Gewicht der Substanz	Depression
0.3448	0.055	0.3173	0.049
0.7253	0.111	0.6915	0.091
1.2146	0.140	1 3305	0.150
1.7705	0.145	1.7811	0.141

5. β-Naphtol.
Versuche mit der Lauge I.
20 ccm entsprechen 1.334 g β-Naphtol.

1. Versuchsreihe.		2. Versuchsreihe.	
Gewicht der Substanz	Depression	Gewicht der Substanz	Depression
0.2621	0.017	0.1329	0.010
0.5108	0.030	0.2122	0.015
0.6891	0.049	0.5894	0.045
0.9757	0.051	1.0933	0.053
1.1415	0.049	1.3116	0.051
1.3203	0.049		

Versuch mit der Lauge II.
20 ccm entsprechen 1.783 g β-Naphtol.

Gewicht der Substanz	Depression
0.2942	0.036
0.7223	0.108
1.4295	0.135
1.7704	0.120

Aus diesen Resultaten sieht man deutlich, dass bei allen diesen Phenolsalzen der Gefrierpunkt der Lösungen ganz bedeutend tiefer liegt, als der Gefrierpunkt der gleich stark normalen Natronlösung. Diese Depression kann nicht in der gewöhnlichen Weise durch das Vorhandensein der in Folge der Hydrolyse vorhandenen Phenolmoleküle bewirkt sein, denn wie oben an dem Beispiel des Phenols gezeigt ist, könnte diese Depression nur sehr unbedeutend sein[1]). Bei *m*-Kresol müsste sie noch viel kleiner ausfallen, denn nach den Leitfähigkeitsbestimmungen von Bader[2]) ist *m*-Kresol eine stärkere Säure als Phenol. Nun könnte man vielleicht denken, die starken Depressionen rührten daher, dass die elektrolytische Dissociation der Phenolsalze stärker sei als die der Natronlauge. Das ist nun wenig wahrscheinlich, denn im Allgemeinen pflegen die Werthe von i mit wachsendem Molekulargewicht kleiner zu werden. Aber auch durch folgende Ueberlegung lässt sich diese Annahme widerlegen. Die elektrolytische Dissociation kann bei einem binären Elektrolyten (mit solchen hat man es hier ausschliesslich zu thun) nur so weit fortschreiten, dass $i = 2$ wird; dann ist sie eben vollständig. Berechnet man nun aus unseren Versuchen die Werthe von i, indem man die theoretischen Molekulargewichte der Salze m durch die Molekulargewichte m' dividirt, die man aus den Gefrierpunktserniedrigungen Δ der Salzlösungen findet, so zeigt es sich, dass die Quotienten $\frac{m}{m'}$ in den meisten Fällen grösser als 2 sind, wie aus der weiter unten folgenden Zusammenstellung hervorgeht. Zu dieser Berechnung wurden stets jene Bestimmungen verwendet, bei denen die eingetragene Menge Substanz g[3]) der dem vorhandenen Natron äquivalenten möglichst nahe kam. Die Depression ist so berechnet, dass zu den Gefrierpunkten der Natronlösungen, — 1.628 und — 2.128, die beobachteten Depressionen zugezählt wurden. Die Berechnung erfolgt nach der Formel

$$m' = \frac{1890\,g}{20\,\Delta}.$$

20 ist das Gewicht des Wassers.

Die folgende Tabelle enthält die Werthe von $\frac{m}{m'}$, wie sie sich für die fünf untersuchten Körper in den Concentrationen I und II (0.465 und 0.610 normal) berechnen.

[1]) Auch wenn die Resultate von Shields nicht ganz genau sind, könnten die Depressionen nicht so gross ausfallen.

[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. 6, 290.

[3]) Es ist nicht nöthig, das Gewicht des Phenols auf das Natronsalz umzurechnen. Man hat dann aber für m auch das Molekulargewicht des Phenols, nicht das des Natronsalzes einzusetzen.

Salz	$\frac{m}{m'}$	
	I	II
Phenolnatrium	2.01	2.22[1])
m-Kresolnatrium . . .	2.07	2.12
Thymolnatrium. . . .	2.18	2.30
α-Naphtolnatrium . . .	1.98	1.94
β-Naphtolnatrium . . .	1.93	1.92

Aus den Werthen $\frac{m}{m'}$, die bei Phenol, *m*-Kresol und Thymol gefunden wurden, sieht man deutlich, dass das abnorme Resultat der kryoskopischen Bestimmungen nicht auf eine Vergrösserung der elektrolytischen Dissociation zurückgeführt werden kann. Dagegen spricht auch, dass die mit der stärkeren Lauge erzielten Werthe beträchtlich grösser sind, als die mit den verdünnteren Lösungen erhaltenen. Nun ist es aber ganz allgemein bekannt, dass die elektrolytische Dissociation, wie überhaupt jede Dissociation, mit wachsender Concentration abnimmt.

Eine ausreichende Erklärung für das Phänomen der abnormen Gefrierpunktserniedrigung der Phenolsalze ist schwer zu geben. Ich möchte glauben, dass hier dieselbe Erscheinung vorliegt, die Abegg[2]) bei kryoskopischen Versuchen mit Gemengen beobachtet hat. Abegg hat gefunden, dass (in nicht zu verdünnten Lösungen) Gemenge mehrerer Körper den Gefrierpunkt des Lösungsmittels stärker erniedrigen als die Summe der den Componenten entsprechenden Erniedrigungen entspricht. So fand er z. B., dass eine Lösung von Bromkalium ($^1/_2$ n) und Alkohol (1 n) in Wasser den Gefrierpunkt desselben um 3.902° erniedrigte, während die Summe der den einzelnen Körpern in diesen Concentrationen entsprechenden Depressionen 3.565 beträgt; Glycerin (0.844 norm.) und Alkohol (0.767 norm.) bewirken eine Depression des Gefrierpunktes um 3.47, während 3.33 berechnet ist. Aehnliche Beobachtungen haben auch Tanatar, Choina und Kozireff[3]) gemacht.

Wenn wir eine alkalische Phenollösung haben, so sind darin eine ganze Reihe von Stoffen vorhanden. Man hat undissociirtes Phenolnatrium und undissociirtes Natriumhydroxyd, Na-, OH- und C_6H_5O-Ionen sowie Phenol darin anzunehmen. Nun hat Abegg l. c. theoretische Betrachtungen an das von ihm beobachtete Phänomen geknüpft, nach welchen die Vergrösserung der Gefrierpunkts-

[1]) Ungenau, da die eingetragene Phenolmenge etwas hinter der theoretischen zurückblieb.

[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **11**, 258; **15**, 256.

[3]) Zeitschr. f. phys. Chem. **15**, 124.

erniedrigung um so stärker sein wird, je mehr Stoffe in der Lösung vorhanden sind. Es wäre nun möglich, dass in dem Fall der Phenolsalzlösungen die grosse Gefrierpunktserniedrigung eben der durch die Hydrolyse bedingten Anwesenheit so verschiedenartiger Stoffe zuzuschreiben ist. Dies bedarf freilich noch der weiteren experimentellen Prüfung.

Auf eine Gesetzmässigkeit sei noch aufmerksam gemacht. Wenn man die Quotienten $\frac{\Delta}{g}$ bildet (Depression vom Gefrierpunkt der Natronlauge abgerechnet durch das Gewicht des Phenols), so erhält man in jeder Reihe einen constanten Werth. Nur die erste Reihe der Phenolversuche, in der wahrscheinlich ein Fehler enthalten ist, und die Naphtole machen eine Ausnahme. Etwas Aehnliches haben Goldschmidt und Röder bei ihren Versuchen mit Synaldoximen beobachtet. Die Constante ist abhängig von der Stärke der Natronlauge. Wächst diese, so wächst auch die Constante. Ob einfache Proportionalität besteht, lässt sich noch nicht bestimmt sagen.

Was die Naphtole anbelangt, so liegen hier die Verhältnisse etwas anders als bei Phenol und seinen Homologen. Die Gefrierpunkte sinken zwar Anfangs mit dem Eintragen des Naphtols, werden aber dann constant und schliesslich steigen sie (wie wenigstens bei β-Naphtol ganz deutlich ist) wieder an. Sie ähneln darin den Antialdoximen. Es scheint, dass bei den Naphtolen der erniedrigende Einfluss der Hydrolyse schliesslich von dem entgegengesetzt wirkenden Einfluss der schwächer werdenden elektrolytischen Dissociation compensirt wird [1]).

Jedenfalls lässt sich aus den bis jetzt mitgetheilten Versuchen deutlich sehen, dass die kryoskopische Methode ganz vortrefflich geeignet ist, um die Hydrolyse der Salze von Phenolen nachzuweisen. Nun werde ich zeigen, wie sich die Salze stärkerer Säuren verhalten. Ich könnte hier einfach auf die unzähligen Gefrierpunktsbestimmungen von Salzlösungen hinweisen, die alle ergeben haben, dass, soweit binäre Elektrolyte in Betracht kommen, das Verhältniss der berechneten und der gefundenen Molekulargewichte etwas kleiner als 2 ist und mit wachsender Concentration der Lösung abnimmt. Um aber zu zeigen, dass die abnormen, bei Phenol und seinen Homologen erzielten Resultate nicht etwa unserer Methode zu arbeiten ihre Entstehung verdanken, seien die Versuche mit stärkeren Säuren hier mitgetheilt.

[1]) Es wäre sehr wünschenswerth, wenn diese Versuche unter Anwendung der verbesserten Methoden, die in den letzten Jahren namentlich von Nernst und Abegg, sowie von Meier Wildermann ausgearbeitet worden sind, wiederholt würden. Gewiss würden auf diese Weise noch manche Gesetzmässigkeiten gefunden werden.

6. *o*-Nitrophenol.

o-Nitrophenol ist eine weit stärkere Säure als Phenol und seine Homologen. Während die Affinitätsgrösse des *m*-Kresols z. B. zu $0.17.10^{-7}$ gefunden wurde, ist die des *o*-Nitrophenols $0.43.10^{-6}$[1]). Die Alkalisalze zeigen in Folge dessen eine weit geringere Hydrolyse. Dies zeigt sich auch durch die kryoskopischen Versuche. Zur Verwendung kam die Lauge I, sowie eine Lauge von der Normalität 0.541.

Versuch mit der Lauge I
20 ccm entsprechen 1.2927 g *o*-Nitrophenol

Gewicht der Substanz	Gefrierpunktserhöhung
0.1250	0.000
0.6842	0.006
1.2924	0.027

Versuch mit der 0.541 norm. Lauge
20 ccm entsprechen 1.504 g *o*-Nitrophenol

Gewicht der Substanz	Gefrierpunktserhöhung
0.3326	—0.019
0.4354	—0.020
0.7962	—0.020
1.1954	0.000
1.4078	+0.011

Bei der schwächeren Lauge ist gar keine Gefrierpunktsdepression wahrnehmbar, bei der stärkeren Anfangs eine kleine Erniedrigung, die schliesslich wieder verschwindet und in eine Erhöhung übergeht. Aus den Versuchen mit Lauge I lässt sich i berechnen. Dasselbe beträgt 1.82, ist also kleiner als i für die Natronlauge 1.86.

Zum Vergleich wurde auch das Molekulargewicht des *o*-Nitrophenolnatriums, das leicht rein erhalten werden kann, bestimmt.

Wassermenge 20.9 g. Molekulargewicht 161.

Gewicht der Substanz	Concentration	Depression	Gefundenes Molekulargewicht	i
0.2047	0.979	0.223	82.9	1.94
0.4609	2.205	0.488	85.4	1.88
0.6970	3.335	0.728	87.0	1.85
1.1643	5.571	1.192	88.3	1.82

Die so erhaltenen Werthe stimmen mit dem auf die andere Weise gewonnenen überein.

Noch seien bei dieser Gelegenheit einige Molekulargewichtsbestimmungen des *m*-Nitrophenolnatriums, $NaOC_6H_4NO_2 + 2H_2O$, mitgetheilt. *m*-Nitrophenol ist eine viel schwächere Säure als *o*-Nitrophenol. Die Affinitätsconstante ist nach Bader $0.89.10^{-7}$. In Folge dessen muss auch die Hydrolyse des Natronsalzes stärker sein, was auch daraus hervorgeht, dass sich *m*-Nitrophenol nach Bader's Angabe nicht scharf mit Barytwasser und Phenolphtaleïn titriren lässt, im Gegensatz zu den *o*- und *p*-Isomeren. In Uebereinstimmung damit erhält man bei der kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung grössere i-Werthe als beim *o*-Nitrophenolnatrium.

[1]) Bader l. c.

Molekulargewichtsbestimmung von *m*-Nitrophenolnatrium.
Wassermenge 20.4 g. Berechnetes Molekulargas 161.

Gewicht der Substanz	Wasserfreie Substanz	Concentration	Depression	Gefundenes Molekulargewicht	i
0.3936	0.3217	1.572	0.363	82.2	1.96
0.5619	0.4592	2.240	0.505	83.8	1.92
0.8950	0.7315	3.558	0.798	85.4	1.89

7. Chinonoxim.

Chinonoxim ist eine noch stärkere Säure als *o*-Nitrophenol. Nach den Bestimmungen von Trübsbach[1]) ist seine Affinitätsconstante $0.75.10^{-6}$.

Versuche mit der Natronlauge I.

20 ccm entsprechen 1.1439 g Chinonoxim.

1. Versuchsreihe		2. Versuchsreihe	
Gewicht der Substanz	Gefrierpunkts-erhöhung	Gewicht der Substanz	Gefrierpunkts-erhöhung
0.1411	0.022	0.0761	0.002
0.3166	0.040	0.1999	0.012
0.5710	0.073	0.6127	0.078
0.9628	0.150	1.0045	0.178
1.1762	0.208	1.1491	0.208

i = 1.62.

Versuche mit der Natronlauge II.

20 ccm entsprechen 1.525 g Chinonoxim.

Gewicht der Substanz	Gefrierpunkts-erhöhung	Gewicht der Substanz	Gefrierpunkts-erhöhung
0.3598	0.000	0.3432	0.000
0.6583	0.060	0.6383	0.042
0.9502	0.138	0.9282	0.119
1.3020	0.249	0.2819	0.240
1.5308	0.312	1.5267	0.312

i = 1.55.

Um festzustellen, dass die verhältnissmässig geringe Dissociation des Chinonoximnatriums nicht dem Natriumsalz allein, sondern den Chinonoximsalzen im Allgemeinen zukommt, wurden noch Versuche mit Kalilauge angestellt. Die Lauge, die kohlensäurefrei war, besass die Normalität 0.392, ihr Gefrierpunkt war -1.388^0, i = 1.87.

20 ccm entsprechen 0.9638 g Chinonoxim.

1. Versuchsreihe		2. Versuchsreihe	
Gewicht der Substanz	Gefrierpunkts-erhöhung	Gewicht der Substanz	Gefrierpunkts-erhöhung
0.3990	0.042	0.3676	0.032
0.6628	0.107	0.6996	0.110
0.8970	0.179	0.9582	0.188

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 16, 727.

Aus dem letzten Werth der zweiten Reihe findet man für Chinonoximkalium

$$i = 1.62,$$

also denselben Werth, wie für das Natriumsalz in der verdünnteren Lösung.

8. β-Naphtochinon-α-oxim.

Wegen der Schwerlöslichkeit des Natriumsalzes wurde mit Kalilauge gearbeitet.

20 ccm der Kalilauge entsprechen 1.355 g Naphtochinonoxim.

Gewicht der Substanz	Gefrierpunktserhöhung
0.1433	0.010
0.4284	0.030
0.7523	0.070
1.1132	0.150
1.2349	0.182

Das Naphtochinonoxim schliesst sich demnach in seinem Verhalten dem Chinonoxim vollständig an.

9. Oxyazobenzol.

Versuch mit Lauge I.
20 ccm entsprechen 1.841 g Oxyazobenzol.

Gewicht der Substanz	Gefrierpunktserhöhung
0.5143	0.024
1.1817	1.196
1.7049	0.399
1.8663	0.450

$i = 1.34$

Versuch mit Lauge II.
20 ccm entsprechen 2.4512 g Oxyazobenzol.

Gewicht der Substanz	Gefrierpunktserhöhung
0.5424	0.015
0.8545	0.087
1.2704	0.220
1.8939	0.481
2.4513	0.741

$i = 1.19$

Versuch mit 0.392 norm. Kalilauge.
20 ccm entsprechen 1.551 g Oxyazobenzol.

Gewicht der Substanz	Depression
0.4091	0.014
0.8737	0.108
1.2888	0.238
1.5538	0.328

$i = 1.43$

Oxyazobenzolsalze zeigen demnach eine noch geringere Dissociation als Chinonoximsalze, die mit wachsender Concentration rasch abnimmt. Es wäre interessant, die Leitfähigkeit des Oxyazobenzolnatriums zu bestimmen, um zu sehen, ob die elektrolytische Dissociation wirklich so klein ist, oder ob andere Gründe (Polymerisirung) mitwirken, dass die Werthe von i so niedrig ausfallen.

Im Anschluss an das Oxyazobenzol wurde noch Benzolazo-*p*-kresol als Repräsentant der *o*-Oxyazokörper untersucht. In 20 ccm einer 0.479 norm. Natronlauge, denen 2.029 g Azokörper äquivalent sind, wurden 0.132 g eingetragen. Die Lauge färbte sich zwar intensiv, aber der grösste Theil des Körpers löste sich nicht auf. Der Gefrierpunkt blieb ungeändert.

Ganz ähnlich verhält sich Phenoldisazobenzol. In 20 ccm der Lauge II, denen 3.739 g äquivalent sind, wurden 0.1907 g eingetragen. Auch hier blieb der grösste Theil ungelöst, während sich die Lauge intensiv färbte; ein Beweis, dass in der Lösung Salzbildung eingetreten war. Der Gefrierpunkt sank um 0.02^0.

Endlich wurde noch Benzolazoacetessigaldehyd in gleicher Weise untersucht. Auch hier wurde nur ein ganz geringer Theil gelöst.

Diese Körper sind also äusserst schwache Säuren, die zwar Salze zu bilden im Stande sind, doch werden dieselben durch Wasser fast vollständig in Säure und Base gespalten. Das ist doch jedenfalls eine Hydrolyse, die diejenige der Salze von Blausäure, Phenol und Borsäure erheblich übertrifft.

Die Versuche mit *o*-Nitrophenol, Chinonoxim und Oxyazobenzol zeigen, dass die Salze dieser stärkeren Säuren in wässriger Lösung eine erhebliche geringere Gefrierpunktsdepression bewirken, als die des Phenols und seiner Homologen, Depressionen, die kleiner sind, als die durch eine äquivalente Menge Natriumhydroxyd hervorgerufenen. Mit wachsender Concentration werden, im Gegensatz zu den Salzen der schwächeren Säuren, die Depressionen kleiner. Die Salze der Naphtole, die etwas stärkere Säuren sind, als die Phenole der Benzolreihe, zeigen ein Verhalten, das sie als zwischen den beiden Gruppen stehend charakterisirt. Jedenfalls ist nun bewiesen, dass die kryoskopische Methode die Hydrolyse binärer Elektrolyte gut nachzuweisen vermag.

Ich gehe nun zu den Salzen bivalenter schwacher Säuren über. Die Versuchsanordnung war dieselbe, wie bei den monovalenten. In die Natronlösung von bekanntem Gehalt und Gefrierpunkt wurde successive die Säure eingetragen, bis die zur Bildung des secundären Salzes, in einigen Fällen auch, bis die zur Bildung des primären Salzes erforderliche Menge erreicht war. Nach jeder Eintragung wurde der Gefrierpunkt bestimmt. Das Eintragen der Säure bewirkte in allen Fällen, in welchen die Bildung secundärer Salze stattfand, eine starke Steigung des Gefrierpunktes. Dies erklärt sich dadurch, dass mit der Bildung des secundären Salzes eine Verringerung der Ionenzahl verknüpft ist. Wenn die zweibasische Säure auf eine Alkalilösung nach der Gleichung:

$$2Na + 2OH + XHH = 2Na + X + 2H_2O$$

einwirkt, so sinkt die Ionenzahl von 4 (2Na + 2OH) auf 3 (2 Na + X). Für jedes eingetragene Molekül Säure verschwinden also zwei OH-Ionen. Der Gefrierpunkt wird demnach steigen und zwar um ebensoviel, als der Gefrierpunkt von Wasser durch Auflösen derselben Menge Säure erniedrigt wurde. Man findet also die Gefrierpunktserhöhung δ nach der Formel

$$\delta = \frac{1890g}{w \cdot m},$$

worin g das Gewicht der zweibasischen Säure, w das Gewicht des Wassers und m das Molekulargewicht der Säure bedeutet. Die kleine Menge Wasser, die der Salzbildung entspricht, kann als sehr klein vernachlässigt werden. Erleidet das secundäre Salz ein stärkere Hydrolyse, so fallen die gefundenen Gefrierpunktserhöhungen kleiner aus, als die berechneten. Aus der Differenz der berechneten und der gefundenen Gefrierpunktserhöhung lässt sich die Hydrolyse berechnen.[1]) Auffälliger Weise treten die abnormen Wirkungen der Hydrolyse auf den Gefrierpunkt, die bei den monovalenten Phenolen beobachtet wurden, wie es scheint, hier nicht auf. Der Grund mag vielleicht darin liegen, weil die Hydrolyse aus dem secundären Salz hauptsächlich das primäre Salz, also wieder einen Elektrolyten erzeugt und Nichtelektrolyte in der Lösung so gut wie gar nicht vorkommen.

Um die i-Werthe für die Salze zu finden, verfährt man am einfachsten so, dass man die Differenz der Gefrierpunktserniedrigung Δ, die das Natron im Wasser hervorbringt, und der Gefrierpunktserhöhung δ, die durch Eintragen der zur vollständigen Salzbildung nöthigen Menge der Säure durch $1.89 \frac{n}{2}$ dividirt. n ist die Normalität der Lauge; da die Normalität des secundären Salzes den halben Werth hat, ist durch 2 zu dividiren. Die Formel ist dann

$$i = \frac{\Delta - \delta}{0.945\,n}$$

Zunächst haben wir die drei Dioxybenzole untersucht. Da die alkalischen Lösungen derselben sich an der Luft verändern, wurde während des Versuchs ein continuirlicher Strom von gereinigtem Wasserstoffgas durch den Apparat geleitet. Unter Anwendung dieser Vorsichtsmaassregel färbten sich die Flüssigkeiten fast gar nicht.

---

[1]) Nach dieser Methode, die Basicität von Säuren zu bestimmen, sind noch andere, als die hier besprochenen Substanzen untersucht worden, so z. B. die *s*-Trinitrobenzoësäure, worüber demnächst berichtet werden soll. Hantzsch hat auf dieselbe Weise die Basicität der normalen Diazobenzolsulfosäure festgestellt (diese Berichte **27**, 2009).

10. Resorcin.

Versuche mit der Natronlauge I.

Erforderlich 0.5115g Resorcin.

1. Versuchsreihe			2. Versuchsreihe		
Gewicht der Substanz	Gefundene Erhöhung	Berechnete Erhöhung	Gewicht der Substanz	Gefundene Erhöhung	Berechnete Erhöhung
0.0454	0.058	0.039	0.1068	0.112	0.092
0.1073	0.110	0.092	0.2701	0.271	0.232
0.2476	0.250	0.213	0.4103	0.411	0.353
0.3687	0.343	0.317	0.5051	0.464	0.435
0.5100	0.456	0.436			

Aus dem letzten Werth der ersten Reihe ist i berechnet für das Binatriumresorcin, indem die Differenz von 1.628 und 0.456, also 1.172, durch $0.945 \times 0.465 = 0.439$ dividirt wurde.

$i = 2.67.$

Versuche mit der Natronlauge II.

20 ccm erfordern zur Bildung des sec. Salzes 0.6809 g Resorcin.

Gewicht der Substanz	Gefundene Erhöhung	Berechnete Erhöhung	Gewicht der Substanz	Gefundene Erhöhung	Berechnete Erhöhung
0.1106	0.120	0.95	0.2078	0.214	0.179
0.3184	0 291	0.274	0.3830	0.375	0.330
0.5076	0.476	0.437	0.5636	0.546	0.534
0.6826	0.609	0.587	0.6777	0.610	0.582

$i = 2.60.$

11. Hydrochinon.

Versuche mit der Natronlauge I.

20 ccm erfordern 0.5115 g Hydrochinon zur Bildung des sec. Salzes.

1. Versuchsreihe.			2. Versuchsreihe.		
Gewicht der Substanz	Gefundene Erhöhung	Berechnete Erhöhung	Gewicht der Substanz	Gefundene Erhöhung	Berechnete Erhöhung
0.1947	0.171	0.167	0.1168	0.111	0.101
0.3251	0.290	0.281	0.3079	0.290	0.265
0.5078	0.439	0.437	0.9768	0.410	0.402
			0.5111	0.444	0.439

$i = 2.70.$

Versuche mit der Natronlauge II.

20 ccm erfordern zur Bildung des sec. Salzes 0.6809 g Hydrochinon.

1. Versuchsreihe.			2. Versuchsreihe		
Gewicht der Substanz	Gefundene Erhöhung	Berechnete Erhöhung	Gewicht der Substanz	Gefundene Erhöhung	Berechnete Erhöhung
0.2064	0.203	0.178	0.1899	0.173	0.163
0.4152	0.392	0.357	0.4946	0.425	0.409
0.6761	0.590	0.583	0.6830	0.591	0.588

$i = 2.63.$

12. Brenzcatechin.

Während Resorcin und Hydrochinon Erhöhungen des Gefrierpunkts bewirken, die mit den theoretischen nahezu zusammenfallen, verhält sich Brenzcatechin ganz anders. Die Erhöhungen bleiben hier, je mehr Brenzcatechin man in das Natron einträgt, immer mehr gegen die Theorie zurück. Das Brenzcatechin bildet also vorzugsweise primäres Salz, das secundäre erleidet eine starke hydrolytische Spaltung. Dies stimmt auch mit den calorimetrischen Bestimmungen der Neutralisationswärme überein. Die Neutralisationswärme von 1 Mol. Resorcin, resp. Hydrochinon mit 2 Mol. Natron ist angenähert doppelt so gross, wie die Neutralisationswärme mit einem Mol. Natron. Brenzcatechin hingegen giebt bei der Ueberführung ins primäre Salz 6260 ca, bei der Ueberführung ins secundäre Salz dagegen nur ein Plus von 1410 ca[1]). Das zweite Hydroxyl betheiligt sich also nur wenig bei der Salzbildung. Diese Erscheinung ist jedenfalls auf die Orthostellung der Hydroxyle zurückzuführen. Ostwald[2]) hat ja bei den Dicarbonsäuren nachgewiesen, dass sie bei benachbarter Stellung der Carboxyle in wässriger Lösung bis zu sehr starken Verdünnungen hauptsächlich nur an einem der beiden Carboxyle elektrolytisch dissociirt sind. Nach Trevor[3]) und Tower[4]) wirken die primären Salze von Dicarbonsäuren um so schwächer sauer, je näher die Carboxylgruppen zu einander stehen. Eine ähnliche Beeinflussung durch die benachbarte Stellung hat Bredig[5]) bei den secundären salzsauren Salzen von Diaminen wahrgenommen.

In folgender Tabelle gebe ich die Resultate, die wir mit Brenzcatechin erhalten haben.

Versuch mit einer 0.4225 norm. Natronlauge.
Gefrierpunkt — 1.495°.
20 ccm erfordern 0.486 g.
Brenzcatechin zur Bildung des Dinatriumsalzes

Gewicht der Substanz	Gefundene Erhöhung	Berechnete Erhöhung
0.0838	0.070	0.072
0.2010	0.115	0.173
0.3181	0.165	0.278
0 4600	0.185	0.395

i (approximativ) = 3.3.

Aus diesen Werthen lässt sich, wenn man die jedenfalls geringere Hydrolyse des Monosalzes vernachlässigt, die Gleichgewichtsconstante für den Process:

$$NaO \cdot C_6H_4OH + NaOH \rightleftarrows H_2O + NaO \cdot C_6H_4ONa$$

berechnen.

---

[1]) Berthelot und Werner, Compt. rend. **100**, 586.
[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **9**, 553.
[3]) Zeitschr. f. phys. Chem. **10**, 321.
[4]) Zeitschr. f. phys. Chem. **18**, 35.
[5]) Zeitschr. f. phys. Chem. **13**, 315.

Hierfür gilt die Beziehung

$$\frac{\text{Mononatriumsalz} \times \text{freies Natron}}{\text{Binatriumsalz} \times \text{Wasser}} = K$$

Die Menge des Mononatriumsalzes in Grammmoleküle x ist proportional der Differenz zwischen der berechneten Gefrierpunktserhöhung $\delta_{ber.}$ und der gefundenen $\delta_{gef.}$ u. z. ist

$$x = \frac{\delta_{ber.} - \delta_{gef.}}{1.89}$$ [1])

Nennt man die Gesamtmenge Natron, in unserm Fall 0.4225, a, die jeweilig eingetragene Menge Brenzcatechin (in Grammmolekülen) b, so ist die Menge Binatriumsalz $b - x$, das vorhandene freie Natron $a - 2b + x$. Daher ist die Gleichgewichtsconstante K, wenn man die Wassermenge constant setzt, durch folgende Gleichung bestimmt.

$$K = \frac{x(a - 2b + x)}{b - x}$$

Bei der Berechnung wurde die erste Bestimmung wegen der zu kleinen Differenz zwischen beobachteter und berechneter Erhöhung (0.002) als zu unsicher weggelassen. Die drei übrigen gaben folgende Werthe:

$a = 0.4225.$

$\delta_{ber.} - \delta_{gef.}$	x	b	K
0.058	0.0307	0.0914	0.137
0.113	0.0598	0.1446	0.136
0.210	0.1111	0.2091	0.131

$K = 0.135.$ [2])

Eine Lösung, die 0.1 Grammmoleküle Binatriumbrenzcatechin im Liter enthält, wäre demnach bei ca. -1^0 zu 67 pCt. in Mononatriumsalz und Natriumhydroxyd gespalten, bei höherer Temperatur wäre die Spaltung noch weiter vorgeschritten. Das ist wiederum eine Hydrolyse, die entschieden stärker ist als die der Alkalisalze von Blausäure, Phenol und Borsäure.

---

[1]) Hierbei ist, wie auch bei den übrigen Berechnungen, ein Factor nicht berücksichtigt, nämlich der Rückgang der Dissociation durch die Anwesenheit mehrerer gleichioniger Elektrolyte. Dieser dürfte indessen in diesen Fällen nicht so gross sein, dass er die Versuche merklich beeinflussen könnte.

[2]) Dass die K-Werthe fast vollständig gleich gross ausgefallen sind, ist ein Zufall. Die Genauigkeit der Methode ist in Wirklichkeit nicht so gross.

13. Dinitrosoresorcin, $C_6H_2O_2(NOH)_2 + H_2O$[1]).

Versuch mit der Lauge II.
20 ccm erfordern 1.151 g Dinitrosoresorcin.

Gewicht der Substanz	Gefundene Erhöhung	Berechnete Erhöhung
0.4128	0.309	0.210
0.8530	0.646	0.433
1.1372	0.849	0.578

i = 2.19.

Versuch mit 0.392 norm. Kalilauge.
20 ccm erfordern 0.729 g Dinitrosoresorcin.

Gewicht der Substanz	Gefundene Erhöhung	Berechnete Erhöhung
0.1299	0.094	0.066
0.3662	0.278	0.186
0.5076	0.388	0.257
0.6428	0.480	0.327

Das Dinitrosoresorcin giebt demnach, ähnlich wie die monovalenten Chinonoxime, eine beträchtlich grössere Gefrierpunktserhöhung, als berechnet. Der Dissociationsgrad des Binatriumsalzes ist also verhältnissmässig klein.

14. Mononitrosoresorcin, $C_6H_3O{<}^{OH}_{NOH} + H_2O$.

Dieser Körper muss einerseits die Eigenthümlichkeit der Chinonoxime, andererseits die der Phenole zeigen. Dies hat sich auch bei den Versuchen ergeben. Wir verfuhren beim Mononitrosoresorcin so, dass wir nach dem Eintragen der zur Bildung des Dinatriumsalzes erforderlichen Menge Substanz noch so viel in der Lauge lösten, bis ein Molekül Nitrosoresorcin auf ein Molekül Natron vorhanden also eine Lösung des Mononatriumsalzes entstanden war.

Versuche mit der Natronlauge I.
20 ccm erfordern 0.73 g Nitrosoresorcin + aq zur Bildung des Dinatriumsalzes.

1. Versuchsreihe.

Gewicht der Substanz	Gefundene Erhöhung	Berechnete Erhöhung
0.2922	0.235	0.176
0.3653	0.260	0.220
0.5827	0.410	0.351
1.1723	0.313	0.270
1.4593	0.313	0.002

2. Versuchsreihe.

Gewicht der Substanz	Gefundene Erhöhung	Berechnete Erhöhung
0.4450	0.319	0.268
0.5883	0.439	0.354
0.6837	0.510	0.411
0.9006	0.413	0.338
1.2037	0.330	0.155

Zur Berechnung von i für das Dinatriumsalz wurde die theoretische Menge 0.73 genommen, für welche sich durch Interpolation die Gefrierpunktserhöhung 0.540° ergiebt. Aus dem letzten Werth der ersten Reihe wurde i für das Mononatriumsalz berechnet.

i für Dinatriumsalz . . . = 2.48
i » Mononatriumsalz . . = 1.50

Die Gefrierpunkte steigen anfangs stärker an, als der Theorie entspricht, doch sind die Differenzen nicht so gross, wie beim Di-

[1]) Bei diesem Körper wie auch beim Mononitrosoresorcin ist das Mol. Krystallwasser bei der Berechnung als zum Nitrosokörper zugehörig angenommen worden.

nitrosoresorcin. Wenn die für das Dinatriumsalz berechnete Menge Substanz überschritten ist, so sinkt der Gefrierpunkt wieder, doch nicht mehr bis zum anfänglichen Werth. Der i-Werth für das Mononatriumsalz entspricht dem des Chinonoxims, so dass man daraus schliessen kann, dem Mononatriumsalz komme die Formel $C_6H_3O<^{OH}_{NONa}$, nicht aber $C_6H_3O<^{ONa}_{NOH}$ zu.

Versuche mit der Natronlauge II.

20 ccm erfordern 0.9718 g Nitrosoresorcin + aq zur Bildung des Dinatriumsalzes.

1. Versuchsreihe.			2. Versuchsreihe.		
Gewicht der Substanz	Gefundene Erhöhung	Berechnete Erhöhung	Gewicht der Substanz	Gefundene Erhöhung	Berechnete Erhöhung
0.2475	0.190	0.149	0.3758	0.264	0.226
0.8387	0.600	0.505	0.7315	0.516	0.441
0.9104	0.622	0.548	0.9603	0.669	0.578
1.1187	0.590	0.496	1.2232	0.564	0.424
1.5561	0.480	0.233	1.6301	0.480	0.189
1.9486	0.480	0.000	1.9486	0.480	0.000

i für das Dinatriumsalz . . . = 2.46[1])

i » » Mononatriumsalz . . = 1.41

Für sec. Dinitrosoresorcinnatrium ist für dieselbe Concentration i = 2.19 gefunden, für Binatriumresorcin ist i = 2.60. In dem Werth für das Dinatriummononitrosoresorcin (2.46) kommt der Charakter des Mononitrosoresorcins als Chinonoxim und als Phenol deutlich zum Ausdruck.

Im Anschluss an diese Chinonoxime haben wir noch einige Oxyazokörper u. z. *p*-Azophenol, *o*-Azophenol und *p*-Benzolazoresorcin untersucht. Während das Oxyazobenzol sich in seinem Verhalten in alkalischer Lösung den Chinonoximen anschloss, zeigen die erwähnten zweibasischen Oxyazokörper nicht den starken Rückgang der elektrolytischen Dissociation, wie Dinitrosoresorcin und Mononitrosoresorcin, vielmehr schliessen sie sich eher dem Resorcin und Hydrochinon an. Die gefundenen Gefrierpunktserhöhungen bleiben sogar etwas hinter den berechneten zurück. Ich gebe die Einzelnheiten der Versuche nicht und will nur noch bemerken, dass *p*- und *o*-Azophenol sich zwar in der zur Bildung des Binatriumsalzes nöthigen Menge Natron vollständig auflösen, dass aber eine grössere Menge der Oxyazokörper, in der Kälte wenigstens, nicht gelöst wird. Das primäre Salz bildet sich also unter diesen Umständen nicht. *p*-Benzolazoresorcin vermag ein schwerlösliches primäres Salz zu bilden. Von unseren Versuchen führe ich nur noch zwei an, die ein auffälliges Resultat gegeben haben.

[1]) Berechnet aus dem dem Natron äquivalenten Gewicht des Nitrosoresorcins (0.9718 g) und der durch Interpolation gefundenen Gefrierpunktserhöhung 0.676°.

Sie beziehen sich auf das Nitrosobenzolazoresorcin und das Benzolazonitrosoresorcin, die v. Kostanecki[1]) dargestellt hat. Ersterer Körper entsteht aus Benzolazoresorcin durch Nitrosirung, letzterer aus Nitrosoresorcin durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid.

15. Nitrosobenzolazoresorcin.

10 ccm der Lauge I erfordern zur Bildung des Dinatriumsalzes 0.565 g.

Gewicht der Substanz	Beobachtete Erhöhung	Berechnete Erhöhung
0.0912	0.091	0.071
0.2259	0.211	0.171
0.3615	0.380	0.282
0.5597	0.633	0.436

i für das Dinatriumsalz = 2.31.

Bei weiterem Eintragen schied sich das schwerlösliche primäre Salz aus. Die Verbindung verhält sich demnach als ausgesprochene zweibasische Säure und schliesst sich im Rückgang der elektrolytischen Dissociation an das Dinitrosoresorcin an.

16. Benzolazonitrosoresorcin.

20 ccm der Lauge I erfordern 1.13 g zur Bildung des Dinatriumsalzes, 2.26 g zur Bildung des Mononatriumsalzes.

Gewicht der Substanz	Beobachtete Erhöhung	Berechnete Erhöhung	Gewicht der Substanz	Beobachtete Erhöhung	Berechnete Erhöhung
0.2176	0.010	0.085	1.4445	0.128	0.318
0.4139	0.039	0.161	1.8737	0.190	0.150
0.7029	0.050	0.274	2.2595	0.244	0.000
1.1272	0.092	0.439			

Die Verbindung verhält sich demnach gar nicht als zweibasische, sondern ganz ausgeprägt als einbasische Säure, und zwar schliesst sie sich in dem Ansteigen der Gefrierpunkte vollständig den Chinonoximen an. Der saure Charakter ist durch die Isonitrosogruppe bedingt. i für das primäre Salz ist 1.57, also fast derselbe Werth, der für Chinonoximnatrium in derselben Concentration gefunden wurde.

Der Unterschied im Verhalten der beiden Isomeren erklärt sich dadurch, dass Nitrosobenzolazoresorcin ein Paraoxyazokörper, Benzolazonitrosoresorcin hingegen ein Orthooxyazokörper ist. Wie verschiedenartig sich diese zwei Körperklassen gegen Alkalien verhalten, ist ja allgemein bekannt. Aus den oben gegebenen Versuchen mit Oxyazobenzol und Benzolazo-*p*-kresol kann man den Unterschied scharf erkennen. Benzolazonitrosoresorcin wird bei Ausschluss des Wassers wohl ein Binatriumsalz liefern können, durch Wasser wird dieses aber jedenfalls vollständig zerlegt werden.

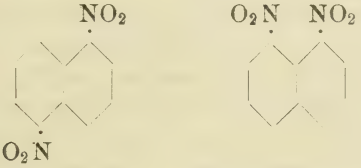
Amsterdam, im April 1896.

[1]) Diese Berichte 21, 3109.

224. Ch. Gassmann: Zur Kenntniss des Peridinitronaphtalins.

(Eingegangen am 25. April.)

Die Einwirkung von Salpetersäure auf Naphtalin ergiebt hauptsächlich α-Nitronaphtalin vom Schmp. 61°. Steigert man die Energie dieser Reaction, und zwar entweder durch weitere Nitration des α-Nitronaphtalins mit Salpetersäure oder durch directes Weiterverarbeiten mit Salpeterschwefelsäure, so entsteht der Hauptsache nach Dinitronaphtalin in zwei Isomeren, das 1.5- und das 1.8-Dinitronaphtalin:



Ersteres ist das sogenannte α-Dinitronaphtalin, letzteres die β-Verbindung. Beide werden durch die Eigenschaft der α-Verbindung, in Aceton im Gegensatz zum 1.8-Dinitronaphtalin schwer löslich zu sein, getrennt. Beilstein hat eine Methode mit gewöhnlicher Schwefel- und Salpetersäure angegeben, um beide Isomere zu erhalten. Bei diesem Verfahren erhält man aber der Hauptsache nach die α-Verbindung neben Mononitronaphtalin, welches man mit Schwefelkohlenstoff auszieht und als Rohproduct durch seine Klebrigkeit und einen niederen Schmelzpunkt kennzeichnet, sowie einer geringeren Menge β-Dinitronaphtalin.

In der Technik scheint es übrigens darauf anzukommen, ein an 1.5-Verbindung reicheres Material zu haben. Da aber das 1.8-Derivat, wegen der Eigenschaft, der am leichtesten zugängliche Perinaphtalinkörper zu sein, in seinen Ausbeuten als schwerer erhaltbar bezeichnet werden kann, habe ich einige Versuche angestellt, um diese Verbindung in besseren Mengenverhältnissen zu erhalten.

Dieses gelingt auch, wenn man die Concentration der dazu verwandten Säuren erhöht und werde ich hier einige bequemere Darstellungsweisen skizziren.

1) Man trägt allmählich 128 g Naphtalin in 110 g Salpetersäure von 61.7 pCt. Gehalt unter Vermeidung allzu starker Wärmeentwicklung durch Wasserkühlung ein; das in Schuppen in der Flüssigkeit als Suspension befindliche Naphtalin wird in einem gewissen Momente flüssig, sich gelb färbend, wobei die Mononitroverbindung entsteht. Man lässt das Reactionsgemisch unter Schütteln erkalten und giebt dazu langsam die kalte Mischung von 300 g gewöhnlicher Schwefelsäure von 93 pCt. Monohydrat, 100 g rauchender Salpetersäure von 60 pCt. Anhydrid, welches vor Hineingeben der 150 g Sal-

petersäure von 61.7 pCt. HNO_3 bereitet und kaltgestellt worden war. Von diesem Gemisch giebt man eine einmalige Portion zu, wobei Erwärmung stattfindet; der so erhaltenen intensiven Reaction giebt man zunächst freien Lauf, lässt dann abkühlen und giebt den Rest allmählich zu. Bei dieser Arbeitsweise, welche zweckmässig unter Feuchtigkeitsabschluss vorgenommen wird, wie bei den folgenden Beispielen, ist nur der Anfang der Reaction lebhaft, der weitere Verlauf geht relativ ruhig vor sich. Man erwärmt nun 12 Stunden auf dem Wasserbade und wirft dann die noch warme Flüssigkeit, welche das geballte Dinitronaphtalin in fester Form enthält (es ist dies der Punkt, welcher die Reaction kennzeichnet), in 5 L Wasser, filtrirt und wäscht mit ebenso viel Wasser nach. Das Bruttoproduct wird auf dem Wasserbade getrocknet; es enthält, ebenso wie das nach folgenden Methoden bereitete Dinitronaphtalin, kein Mononitroproduct, was durch Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff erwiesen wurde. Der Hauptpunkt, um dies zu erreichen, liegt darin, dass man während der Reaction gut durchschüttelt, um alles ölige Mononitronaphtalin mit dem Säuregemisch in intimem Contact zu halten.

Die Trennung der so gebildeten Binitroderivate vollzieht man in bekannter Weise, indem man das trockne Rohproduct mit Aceton so lange auszieht, bis der Rückstand bei 200—214° schmilzt; derselbe, die α-Verbindung, kann dann beispielsweise aus Toluol umkrystallisirt werden und schmilzt bei 214°. Die β-Verbindung geht in Lösung und ergiebt sich durch einmalige Rekrystallisation rein vom Schmp. 170°. Zweckmässig gebraucht man hierbei einen erweiterten Soxhlet'schen Extractionsapparat und pulvert das trockne Rohdinitronaphtalin.

Die Ausbeute war:

an Rohproduct 206 g, Theorie 218 g, also 94.5 pCt.

1.5 oder	α-Dinitronaphtalin . .	79 g	also	36.2 pCt.	der Theorie
1.8 «	β-Dinitronaphtalin . .	115 «	«	52.7 «	« »
		194 g		88.9 pCt.	

Es sind also 5.6 pCt. Verluste in der Krystallisation zu suchen; dieselben fallen zum grossen Theil der 1.8-Verbindung zu.

2) 128 g Naphtalin werden mit 110 g 61.7 proc. Salpetersäure kalt nitrirt; nachdem die Mononitroverbindung gebildet worden ist, setzt man sehr langsam unter Kühlung und Vermeidung von Wärmeerscheinungen folgendes Gemisch zu:

Man bereitet zunächst ein Oleum aus 300 g 92 proc. Schwefelsäure 66° Bé. und 100 g 60 pCt. Anhydrid haltender rauchender Schwefelsäure und giebt hierzu 150 g Salpetersäure zu 61.7 pCt. HNO_3.

Nachdem alles eingetragen worden ist, lässt man $1^1/_2$ Tage unter Umschütteln in Berührung, wobei sich schon das Mononitroderivat in sandiges Dinitronaphtalin verwandelt. Man führt die Reaction zu

Ende, indem man während 12 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt Die weitere Verarbeitung, welche wie nach Beispiel 1 geschieht, ergiebt folgende Daten:

Bruttoproduct:	214 g	Theorie 218 g	98.1 pCt. Ausbeute
α-Dinitronaphtalin: . .	58 »		27 » »
β-Dinitronaphtalin: . .	146 »		67 » »
			94 pCt. Ausbeute.

Zu bemerken ist, dass in diesem Falle das Rohproduct bedeutend reiner ist, als das nach irgend einer anderen Methode erhaltene. Saure Verbindungen, wie Phtalsäure, waren bei dieser Arbeitsweise nicht nachzuweisen und der Verlust, bestehend in schmierigen gelben Producten, war unbedeutend. Die Resultate nach diesem Beispiel sind jedoch etwas schwankender Natur, da ich in einem anderen Falle für 213 g Rohproduct 31 pCt. α-Verbindung erhalten konnte.

3) Man nitrirt bei gewöhnlicher Temperatur 128 g Naphtalin mit 260 g Salpetersäure von 61.7 pCt. HNO_3. Das Ende der Reaction ist der Augenblick, in welchem alle Naphtalinschuppen in die gelbe, obenauf schwimmende, ölige Mononitroverbindung verwandelt sind. Man setzt nun hierzu, ohne Rücksicht auf die Erwärmung, langsam, dass keine Gasentwicklung und kein Zischen entsteht, das kalte Gemisch von 300 g 66 grädiger Schwefelsäure mit 92 pCt. H_2SO_4, 100 g 60 pCt. Anhydrid haltender rauchender Schwefelsäure. Nachdem alles zugegeben worden ist, erwärmt man zwei Stunden auf dem Wasserbade und behandelt dann auf übliche Weise. Das Product ist ziemlich hoch schmelzend, enthält aber ungefähr 10 pCt. Mononitroderivat und zeigt alsdann folgende Daten:

Totalausbeute roh .	200 g	Theorie 218	91.7 pCt.	der Theorie
Mononitroverbindung	20 »		10 »	des Products
α-Dinitronaphtalin .	46 »	23 pCt. des Rohproducts	21.1 »	der Theorie
β-Dinitronaphtalin .	114 »		52 »	» »

Hier sind folglich die Verhältnisse weniger günstig.

4) Man mischt 260 g Salpetersäure zu 61.7 pCt. mit dem Oleum von 300 g 66grädiger Schwefelsäure zu 92 pCt. H_2SO_4 und 200 g rauchender Schwefelsäure mit 60 pCt. Anhydrid, welches man zuvor abgekühlt hat. Hierzu giebt man langsam 128 g Naphtalin, indem man Temperaturstösse thunlichst meidet, am besten also mit Wasser kühlt. Man schüttelt häufig und erwärmt schliesslich 12 Stunden auf dem Wasserbade. Das Product, welches zu kleinen Kugeln geballt ist, ergiebt, auf angegebene Weise verarbeitet:

Ausbeute	215 g	Theorie 218 g	98.6 pCt. der Theorie
Mononitroverbindung . .	0 »		
α-Dinitronaphtalin . . .	52 »	23.8 »	» »
β-Dinitronaphtalin . . .	148 »	67.9 »	» »

Es sind dies einige Hauptversuchsglieder der Reihe, welche ich durch mannigfache Abänderungen der Bedingungen erhalten habe.

Mülhausen i. E.

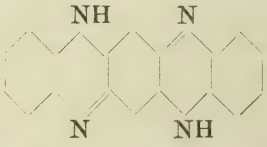
---

225. F. Kehrmann und H. Bürgin: Zur Constitution der Fluorindine III.

(Eingegangen am 25. April.)

Die nachstehend beschriebenen Versuche haben wir ausgeführt einestheils, um die von Fischer und Hepp [1]) aufgestellten Formeln der Fluorindine weiter zu prüfen, anderentheils, um die Kenntniss dieser interessanten Körperklasse durch Darstellung und Untersuchung neuer Repräsentanten zu verallgemeinern.

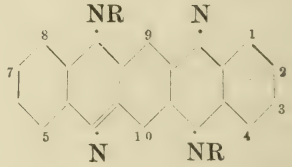
Die Fischer-Hepp'sche Formel des Phenofluorindins,



verlangt neben der Existenz von am Stickstoff einfach und zweifach alkylirten Derivaten auch diejenige entsprechender Acylderivate und zwar sollten in das Molekül des Phenofluorindins zwei Säurereste, in die Monalkylfluorindine einer, und endlich in die Dialkylfluorindine kein Säurerest eingeführt werden können.

Es handelt sich also darum, eine Reihe von geeigneten Fluorindinen in genannter Hinsicht zu untersuchen. Zu deren Darstellung bedienten wir uns der von dem Einen von uns angegebenen synthetischen Methoden [2]).

Der von uns für die Derivate des Phenofluorindins angewendeten Nomenclatur liegt das folgende ohne Weiteres verständliche Schema zu Grunde, in welchem die an Stickstoff gebundenen Radicale ohne Index bleiben.



[1]) Diese Berichte 23, 2789.

[2]) D. R.-P. 78601; diese Berichte 27, 3348; 28, 1543.

9- oder 10-Methylphenylphenofluorindin.

Die Darstellung dieses Körpers ist bereits früher [1]) beschrieben.

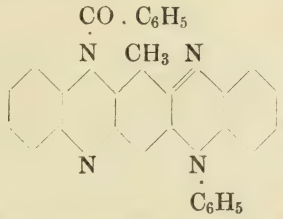
Ein normal zusammengesetztes Platindoppelsalz erhält man in Form eines indigofarbenen krystallinischen Pulvers durch Versetzen einer alkoholischen Lösung des Chlorhydrats mit überschüssigem $PtCl_4 . 2 HCl$. Dasselbe ist in Wasser und Alkohol fast unlöslich und wurde bei 120° getrocknet analysirt.

Analyse: Ber. für $(C_{25}H_{18}N_4 . HCl)_2PtCl_4$.

Procente: Pt 16.79.

Gef. » » 16.42.

Benzoylderivat,



Als wir in der Absicht, ein Krystallisationsmittel für die Base aufzusuchen, diese mit Benzoësäureäthylester, welcher dem Einen von uns früher bereits in einem ähnlichen Falle ausgezeichnete Dienste geleistet hatte [2]), einige Zeit zum Sieden erhitzten, ging dieselbe leicht in Lösung und krystallisirte dann während des Erkaltens scheinbar unverändert in goldglänzenden dunkelrothen Prismen wieder aus. Die Untersuchung der Eigenschaften und die Analyse derselben zeigten aber, dass ein Benzoylderivat vorlag. Die Krystalle wurden abgesaugt, mit Alkohol ausgekocht und bei 120—130° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{32}H_{22}N_4O$.

Procente: C 80.33, H 4.60, N 11.71.

Gef. » » 79.87, » 4.81, » 13.09.

Die Eigenschaften des Körpers lassen keinen Zweifel an seiner Natur. Suspendirt man eine kleine Quantität fein gepulvert in siedendem Alkohol, in welchem er ganz unlöslich ist, und setzt einen Tropfen Salzsäure hinzu, so geht er sofort mit intensiv blauer Farbe in Lösung. Letztere zeigt keine Spur von Fluorescenz. Setzt man jetzt einen Tropfen Ammoniak hinzu, so fällt die Substanz unmittelbar unter Entfärbung der Flüssigkeit krystallinisch aus. Dampft man dagegen die, wie angegeben, erhaltene blaue Lösung genügend ein, so krystallisirt nach dem Erkalten das Chlorhydrat des Benzoylderivates in mikroskopischen violetstichig-kupferglänzenden verfilzten Nädelchen, welche in Alkohol sehr leicht löslich sind und sich bereits beim

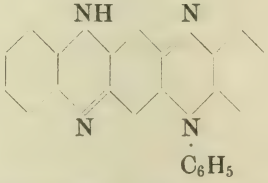
[1]) Diese Berichte 28, 1545. [2]) Diese Berichte 26 2374.

Trocknen bei 110° unter Verlust von Salzsäure in die benzoylirte Base zurückverwandeln.

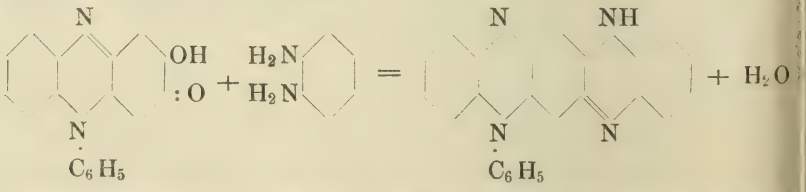
Die nicht benzoylirte Base verhält sich dagegen ganz anders. Die verdünnte alkoholische Lösung ihres Chlorhydrats bleibt auf Zusatz der eben zur Neutralisation ausreichenden Menge Ammoniak vollkommen klar. Das Chlorhydrat verträgt ferner eine Temperatur von 200° ohne sich wesentlich zu zersetzen. Erhitzt man aber das Benzoylderivat kurze Zeit mit 50 procentiger alkoholischer Schwefelsäure, so tritt Verseifung ein und die aus dieser Lösung mit überschüssigem Ammoniak gefällte Base zeigt sich nun in ihren Eigenschaften mit der nicht aus Benzoëäther umkrystallisirten übereinstimmend.

Wie die weitere Untersuchung gelehrt hat, ist es eine allgemeine Eigenschaft der Monalkyl-Fluorindine, beim Kochen mit Benzoëäther mehr oder weniger rasch in Benzoylderivate verwandelt zu werden, während sich Diphenyl-Fluorindin aus diesem Lösungsmittel unverändert umkrystallisiren lässt. Die Reaction ist der Ueberführung des Benzoëäthers in Benzamid durch Ammoniak vollständig analog, und erklärt sich durch die ziemlich stark basische Natur der Monalkyl-Fluorindine.

Phenylphenofluorindin,

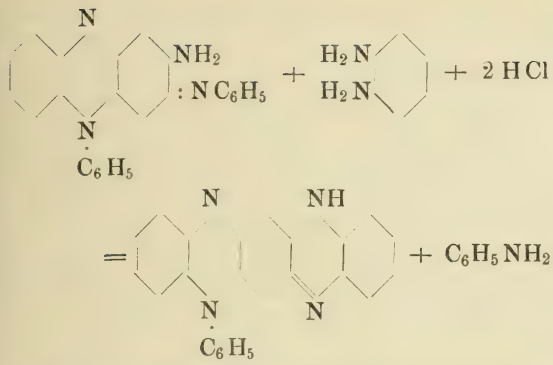


Das Monophenylphenofluoridin haben wir nach zwei verschiedenen Methoden erhalten und zwar erstens durch Condensation von 2-Oxyphenylphenazon[1]) mit Orthophenylendiaminchlorhydrat, entsprechend folgendem Schema



unter Anwendung der von dem Einen von uns zuerst[2]) mitgetheilten allgemeinen synthetischen Bildungsweise, und zweitens durch Condensation des Oxydationsproductes des Orthoaminodiphenylamins in Form seines Chlorids mit *o*-Phenylendiaminchlorhydrat nach der Gleichung

[1]) Ann. de Chem. 290, 301. [2]) Diese Berichte 27, 3348.



Beide so erhaltenen Fluorindine sind identisch und stimmen ferner in ihren physikalischen Eigenschaften gut mit demjenigen Monophenylphenofluorindin überein, welches Fischer und Hepp aus Aposafranin und Orthophenylendiamin erhalten und beschrieben haben[1]). Es ist kein Zweifel möglich, dass sie auch mit diesem identisch sind.

Die Angabe von Fischer und Hepp[2]), dass man durch Condensation des Oxydationsproductes des *o*-Aminodiphenylamins mit *o*-Phenylendiamin Diphenylphenofluorindin erhalte, ist daher unrichtig; hierbei entsteht nur Monophenylfluorindin. Die Bildung des Diphenylderivates ist auch wegen der von dem Einen von uns bewiesenen[3]) Constitution des genannten Oxydationsproductes theoretisch nicht zu erwarten.

Phenylphenofluorindin aus 2-Oxyphenylphenazon.

0.4 g 2-Oxyphenylphenazon wurden mit 0.7 g *o*-Phenylendiaminchlorhydrat und 10 g Benzoësäure erhitzt, bis die Schmelze eine rein dunkelblaue Farbe angenommen hatte. Nach dem Erkalten wurde dieselbe zerkleinert und mit etwa 50 ccm Alkohol erwärmt. Zunächst ging alles mit blauer Farbe in Lösung; sehr bald schied sich aber das Chlorhydrat des Fluorindins, und zwar fast vollständig auf Zusatz einiger Tropfen Salzsäure, in Gestalt metallisch-grüner Nadeln ab. Dasselbe wurde zur Reinigung zweimal aus der gerade ausreichenden Menge von siedendem Alkohol umkrystallisirt, wobei eine Spur Phenofluorindinchlorhydrat auf dem Filter blieb. Man erhielt so 0.3 g analysenreines Chlorhydrat des Phenylderivates. Dasselbe bildet kantharidengrüne Nadeln, welche sich trotz ihrer Schwerlöslichkeit recht gut aus siedendem Alkohol umkrystallisiren lassen. Die alkoholische Lösung ist rein dunkelblau mit violetstichig-braunrother Fluorescenz, ebenso die Lösung in englischer Schwefelsäure. Zur Analyse wurde das Salz bei 100° getrocknet und zwar wurde das

[1]) Diese Berichte **29**, 367.
[2]) Diese Berichte **28**, 295.
[3]) Diese Berichte **28**, 1713.

Chlor im Filtrate der durch Natriumcarbonat gefällten Base mittels Silbernitrat bestimmt.

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{16}N_4HCl$.

Procente: Cl 8.93.

Gef. » » 8.53.

Auf Zusatz von Ammoniak oder Natriumcarbonat zur blauen alkoholischen Lösung des Chlorhydrats färbt sich die Flüssigkeit zuerst prachtvoll violetstichig roth mit intensiv rother Fluorescenz und bei genügender Concentration fällt die Base rasch als kantharidenglänzendes rothes krystallinisches Pulver aus. Dieselbe wurde nach dem Absaugen und Auswaschen mit Wasser bei 120° getrocknet.

Ber. für $C_{24}H_{16}N_4$.

Procente: C 80.00, H 4.44, N 15.55.

Gef. » » 80.47, » 4.32, » 15.56.

Phenylphenofluorindin aus dem Oxydationsproduct des *o*-Aminodiphenylamins.

2.3 g Oxydationsproduct, 2.1 g *o*-Phenylendiaminchlorhydrat, 0.6 g Phenylendiaminbase und 30 g Benzoësäure wurden gut gemischt und in einem Kolben im Paraffinbade so lange auf 250° erhitzt, bis die anfangs rothe Farbe der Schmelze einem klaren Blau Platz gemacht hatte. Die Verarbeitung der Schmelze geschah in der angegebenen Weise und lieferte 2 g analysenreines Chlorhydrat, also fast 80 pCt. der Theorie. Dasselbe war vollkommen einheitlich und in jeder Beziehung identisch mit dem Phenylphenofluorindin aus 2-Oxyphenylphenazon.

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{17}N_4Cl$.

Procente: Cl 8.93.

Gef. » » 8.78.

Analyse der Base: Ber. für $C_{24}H_{16}N_4$.

Procente: C 80.00, H 4.44, N 15.55.

Gef. » » 80.12, » 4.56, » 15.52.

Benzoylderivat des Monophenylfluorindins.

Erhitzt man die trockne Base des Phenylfluorindins mit Benzoëäther zum Sieden, so geht zunächst alles mit rother Farbe in Lösung, allein nach kurzer Zeit scheidet sich das rasch entstehende Benzoylderivat als schweres sandiges Krystallpulver aus. Nach dem Erkalten wurde dasselbe abfiltrirt, mit Alkohol ausgekocht und zur Analyse bei 120° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{31}H_{20}N_4O$.

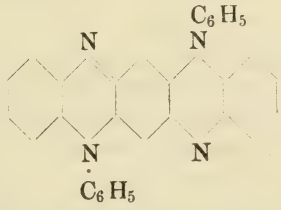
Procente: C 80.17, H 4.31, N 12.06.

Gef. » » 79.86, 80.27, » 4.71, 4.52, » 12.39.

Dieses Benzoylderivat unterscheidet sich von der nicht benzoylirten Base durch die folgenden Eigenschaften. Es ist in siedendem Benzoëäther wenig löslich, in siedendem Alkohol unlöslich. Auf Zusatz

einiger Tropfen Salzsäure zu seiner siedend heissen alkoholischen Suspension entsteht eine prachtvoll blaue Lösung des Chlorhydrats, welche keine Spur von Fluorescenz zeigt. Wenig Ammoniak fällt die Base sofort vollständig krystallinisch aus, ohne jedes Auftreten von Fluorescenz. Verseifen mit 50 pCt. alkoholischer Schwefelsäure regenerirt das Phenylfluorindin. Fischer und Hepp haben ihr aus Aposafranin gewonnenes Phenylfluorindin aus Benzoëäther umkrystallisirt und Zahlen erhalten, welche auf die nicht benzoylirte Base gut stimmen. Die leichte Entstehung eines Benzoylderivates haben diese Forscher anscheinend nicht beobachtet. Wir möchten uns hierzu die Bemerkung erlauben, dass der von ihnen gefundene, auf die nicht benzoylirte Base gut stimmende Stickstoffgehalt vielleicht auf einem Zufall beruht, da der Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff in beiden Körpern fast gleich ist, während der Stickstoff um $3^1/_2$ pCt. differirt. Es ist uns nicht gelungen dieses Fluorindin unverändert aus Benzoëäther umzukrystallisiren.

Diphenyl-phenofluorindin,



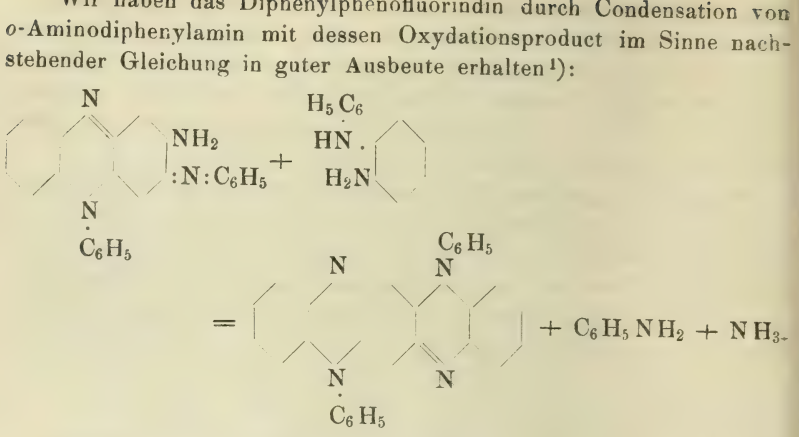
Das Diphenylfluorindin haben zuerst Fischer und Hepp[1]) durch Erhitzen von Azophenin mit Zinkstaub erhalten und analysirt. Dieselben Forscher theilen ferner mit, dass dasselbe Diphenylfluorindin noch nach verschiedenen anderen Methoden erhalten werde, so zweitens durch Condensation des Oxydationsproductes von *o*-Aminodiphenylamin mit *o*-Phenylendiamin[2]), drittens durch Oxydation des Azophenins mit Quecksilberoxyd[3]), sowie endlich durch trockne Destillation von Anilinophenylaposafranin[4]).

Was die zweite von genannten Chemikern mitgetheilte Bildungsweise betrifft, so haben wir oben bereits nachgewiesen, dass dieselbe zum Mono- und nicht zum Diphenylderivat führt. Von den nach den übrigen Methoden erhaltenen Diphenylfluorindinen sind keine Analysen mitgetheilt, so dass es uns nicht genügend bewiesen schien, ob in den betreffenden Prozessen wirklich Diphenylfluorindin entsteht, zumal da Fischer und Hepp angeben, dass das Monophenylfluorindin dem Diphenylderivat sehr ähnlich sei, was nach unseren Beobachtungen nicht ganz zutreffend ist.

---

[1]) Diese Berichte **23**, 2790. [2]) Diese Berichte **28**, 295.
[3]) Diese Berichte **28**, 301. [4]) l. c.

Wir haben das Diphenylphenofluorindin durch Condensation von *o*-Aminodiphenylamin mit dessen Oxydationsproduct im Sinne nachstehender Gleichung in guter Ausbeute erhalten[1]):



Dasselbe erwies sich identisch mit dem von Fischer und Hepp durch Oxydation von Azophenin mit gelbem Quecksilberoxyd erhaltenen Product.

1 g Chlorhydrat des betreffenden Oxydationsproductes wurden mit 1.1 g Phenyl-*o*-phenylendiaminbase und 16 g Benzoësäure im Paraffinbade bis zum Blauwerden der Schmelze erhitzt, letztere nach dem Erkalten mit etwa 200 ccm Alkohol ausgekocht und der grösste Theil der Benzoësäure mit starkem Ammoniak neutralisirt. Das nach 12 Stunden ausgeschiedene krystallinische Pulver der Base betrug nach dem Absaugen und Auswaschen mit Alkohol 0.8 g = 73 pCt. der Theorie.

Um dieselbe ins Chlorhydrat zu verwandeln, suspendirte man sie in 50 ccm siedendem Alkohol und versetzte dann tropfenweise mit Salzsäure, wobei rasch Alles mit rein dunkelblauer Farbe in Lösung geht. Auf Zusatz von etwas mehr Salzsäure krystallisirte während des Erkaltens das Dichlorhydrat in prachtvoll kupferglänzenden, derben Krystallen, welche nach dem Trocknen bei 100° analysirt wurden.

Analyse: Ber. für $C_{30}H_{20}N_4 + 2\,HCl$.

Procente: Cl 13.91.

Gef. » » 13.78.

Dieses Salz ist im Gegensatz zu dem Chlorhydrat des Monophenylfluorindins in Alkohol ziemlich leicht löslich und zwar mit rein blauer Farbe und deutlicher violetbrauner Fluorescenz. Versetzt man seine siedende verdünnte Lösung mit Ammoniak, so nimmt die Flüssigkeit für einen Moment eine violetrothe Farbe mit gelblich-ziegelrother sehr starker Fluorescenz an. Diese Erscheinung verschwindet jedoch sehr rasch, indem die Base in Form eines dunkelvioletten Kry-

[1]) Vergl. auch Fischer und Hepp, diese Berichte **28**, 300.

stallpulvers fast vollständig ausfällt. Dieselbe ist auch in siedendem Alkohol nur spurenweise löslich, gut löslich dagegen in heissem Nitrobenzol und in Benzoëäther mit fuchsinrother Farbe, aus welchen beiden Flüssigkeiten dieselbe in ziemlich grossen, metallgrün glänzenden Krystallen erhalten werden kann. Die Analyse der bei 120° getrockneten Base gab folgendes Resultat.

Analyse: Ber. für $C_{30}H_{20}N_4$.

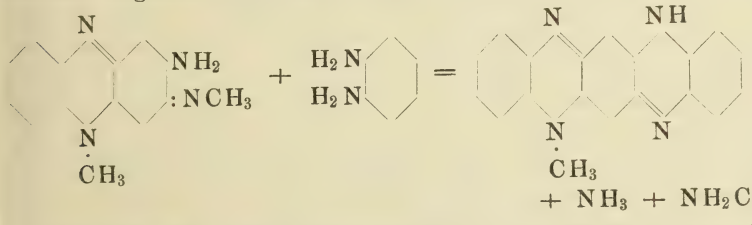
Procente: C 82.57, H 4.59, N 12.84.

Gef. » » 82.50, » 4.70, » 12.68.

Ein zum Vergleich aus Azophenin mit Quecksilberoxyd dargestelltes Präparat zeigte sich mit dem hier beschriebenen in allen Eigenschaften identisch.

Methylphenofluorindin

ist nach folgender Gleichung erhalten worden:



$+ NH_3 + NH_2CH_3$.

3.8 g Chlorid des Oxydationsproductes von Methyl-*o*-phenylendiamin wurden mit 7.5 g *o*-Phenylendiaminchlorhydrat und 100 g Benzoësäure bis zum Blauwerden der Schmelze auf 260° erhitzt. Nach dem Erstarren wurde in 500 ccm Alkohol gelöst und nach Zusatz von wenig Salzsäure 12 Stunden stehen gelassen, wodurch das Chlorhydrat als äusserst fein krystallinischer bronceglänzender Niederschlag ausfiel. Dasselbe wurde nach dem Absaugen und Auswaschen mit Alkohol in siedendem Alkohol von 90 pCt. aufgelöst und nochmals mit wenig Salzsäure ausgeschieden. Die so erhaltenen mikroskopisch kleinen bronceglänzenden Blättchen des Chlorhydrats wurden zur Analyse bei 100° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{16}N_4Cl_2$.

Procente: Cl 19.09.

Gef. » » 18.84.

Dieses Salz löst sich etwas in siedendem Wasser ohne Dissociation mit blauer Farbe und braunrother Fluorescenz, sehr wenig in absolutem Alkohol, ziemlich gut dagegen in solchem von 80 bis 90 pCt. mit rein blauer Farbe. Auf Zusatz von etwas Ammoniak oder Natriumcarbonat färbt sich die alkoholische Lösung prächtig violetstichig roth mit intensiver granatrother Fluorescenz und bei genügender Concentration fällt die Base als dunkelrothes Pulver. Dieselbe wurde nicht analysirt, da sie sich im Gegensatz zu den phe-

nylirten Fluorindinen nicht gut ohne partielle Verschmierung aus ihren Lösungen gewinnen liess. Die vollständige Analyse des bei 110° getrockneten Dichlorhydrats liess aber über dessen Natur und Reinheit keinen Zweifel.

Analye: Ber. für $C_{19}H_{16}N_4Cl_2$.

Procente: C 61.49, H 4.32, N 15.10, Cl 19.09.

Gef. » » 61.19, » 4.22, » 15.35, » 18.84.

Fischer und Hepp haben anscheinend dasselbe Monomethylphenofluorindin durch Condensation von benachbartem Diaminophenazin mit Methyl-*o*-phenylendiamin erhalten, indessen keine Analyse desselben mitgetheilt.

Die Untersuchung der nach dem Verfahren des Patentes 78601 sowie nach anderen synthetischen Methoden erhältlichen mono- und dialkylirten Phenofluorindine soll fortgesetzt werden.

Genf, Universitäts-Laboratorium, April 1896.

---

226. A. Ladenburg: Das specifische Drehungsvermögen der Pyroweinsäure.

(Eingegangen am 30. April.)

Durch neuere Versuche habe ich mich überzeugt, dass die Veränderung des Drehungsvermögens der Pyroweinsäure mit der Menge des Lösungsmittels (Wassers) doch eine sehr geringe ist und innerhalb der Versuchsfehler fällt, wie man aus folgenden Zahlen, die ich für die zuverlässigsten unter den von mir ausgeführten Beobachtungen halte, entnehmen kann:

Temperatur	Procentgehalt	Drehungswinkel	Spec. Gewicht der Lösung
I. 22°	18.66	1.95°	1.0445
II. 22°	19.58	2°	1.045
III. 22°	29.27	3.112°	1.074

Daraus berechnet sich:

für I. $[\alpha]_D = 10.01°$

» II. $[\alpha]_D = 9.774°$

» III. $[\alpha]_D = 9.9°$

Im Mittel $[\alpha]_D = 9.89°$.

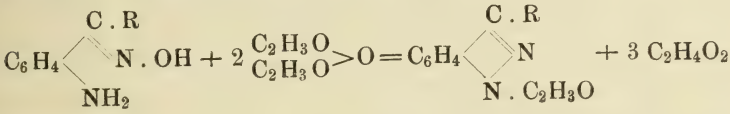
Danach ist der in diesen Berichten 28, S. 1170 angegebene Werth zu berichtigen, der auch durch einen Rechenfehler entstellt ist.

---

227. K. Auwers: Ueber Indazolderivate.

(Eingegangen am 29. April.)

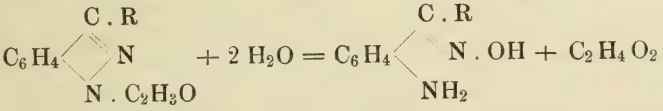
Vor einigen Jahren habe ich in Gemeinschaft mit F. v. Meyenburg[1]) über Verbindungen berichtet, welche aus den Oximen von aromatischen *o*-Amidoketonen unter dem Einfluss des Beckmannschen Gemisches entstehen und als acetylirte Isindazolderivate aufgefasst wurden. Der chemische Process sollte der allgemeinen Gleichung



entsprechen.

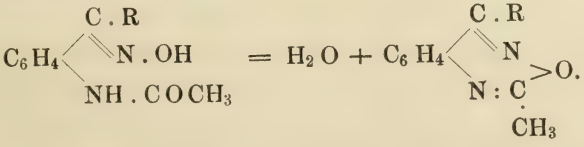
Die so erhaltenen Körper zeigten ähnliche Eigenschaften wie die von E. Fischer untersuchten Indazolkörper; vor allem besassen sie den für Indazole als charakteristisch geltenden, süsslichen, honigartigen Geruch und die Fähigkeit, mit Salzen von Schwermetallen, z. B. Silbernitrat und Quecksilberchlorid, schön krystallisirende Doppelverbindungen zu liefern.

Auffallend war jedoch, dass es nicht gelang, durch Abspaltung der Acetylgruppe die freien Isindazolbasen darzustellen, vielmehr bei derartigen Versuchen eine Aufspaltung des Ringes eintrat, und Substanzen entstanden, die anscheinend identisch oder stereoisomer mit den ursprünglichen Oximen der *o*-Amidoketone waren. Die Gleichung



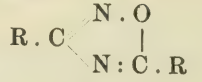
drückt diesen Vorgang aus.

Wegen dieses unerwarteten Verhaltens hat A. Bischler[2]) Zweifel an der angenommenen Constitution jener Verbindungen geäussert. Er hält es für möglich, dass bei der Wasserabspaltung, welche die zunächst entstehenden Acetylverbindungen der Amidoketoxime erleiden, die Acetylgruppe eine Rolle spielt und die Reaction etwa nach folgendem Schema verläuft:

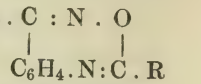


[1]) Diese Berichte 24, 2370. [2]) Diese Berichte 26, 1901.

Die Verbindungen würden dann den Tiemann'schen Azoximen analog gebaut sein:



Azoxim

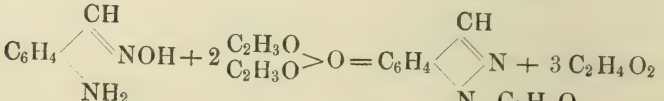


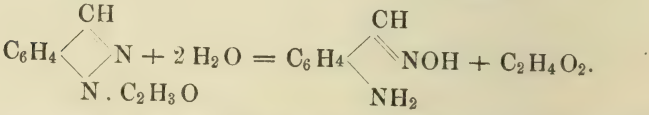
verm. Isindazolderivat.

Indessen sprechen die Eigenschaften beider Arten von Verbindungen keineswegs dafür, dass sie eine ähnliche Constitution besitzen. Durch die Untersuchungen Tiemann's und seiner Schüler ist festgestellt worden, dass die Azoxime indifferente Körper sind, die weder basischen noch saueren Charakter besitzen; ferner, dass sie sehr widerstandsfähig gegen Alkalien und Säuren sind, und sich durch ihre ausserordentliche Flüchtigkeit auszeichnen. Demgegenüber sind die aus den *o*-Amidoketoximen erhaltenen Körper ausgesprochene Basen, verflüchtigen sich nicht mit Wasserdämpfen und sind vor allem ausgezeichnet durch ihre grosse Empfindlichkeit gegen Alkalien.

Wenn ich daher auch die Vermuthung Bischler's nicht theilen kann, so stimme ich doch darin mit ihm überein, dass die Constitution der fraglichen Isindazolderivate noch nicht mit Sicherheit festgestellt ist. Ich hatte deshalb schon vor dem Erscheinen seiner Abhandlung gemeinschaftlich mit Hrn. A. R. Ewing eine Reihe von Versuchen angestellt, die den Verlauf der Aufspaltung, der nur flüchtig untersucht war, näher feststellen sollten.

Hierbei bestätigte es sich zunächst, dass der aus *o*-Amidoacetophenonoxim entstandene Körper durch Alkalien unter den verschiedensten Bedingungen glatt im Sinne der oben gegebenen Gleichung in das Oxim zurückverwandelt wird. Das Gleiche ergab sich für den einfachsten Vertreter dieser Körpergruppe, das aus *o*-Amidobenzaldoxim dargestellte Iz-1-Acetylisindazol, wie ich den Körper vorläufig bezeichnen will:

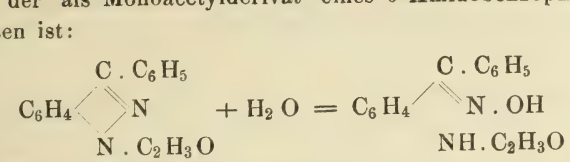




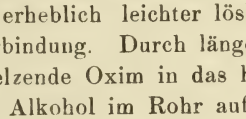
Auch hier gelang es nicht, eine acetylfreie Verbindung ohne Ringsprengung zu gewinnen.

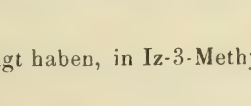
Etwas anders verläuft die Reaction bei dem früher als Iz-1.3-Acetylphenylisindazol beschriebenen Körper. Mässigt man die Einwirkung des Alkalis, so lagert die Verbindung nur ein Molekül Wasser an, ohne gleichzeitig die Acetylgruppe zu verlieren, und es entsteht ein

Körper, der als Monoacetylderivat eines *o*-Amidobenzophenonoxims aufzufassen ist:



Essigsäureanhydrid verwandelt den Körper in die gleichfalls bereits früher beschriebene Diacetylverbindung des *o*-Amidobenzophenonoxims, während bei stärkerer Einwirkung von Alkali aus ihm das zweite *o*-Amidobenzophenonoxim entsteht. Dieses Oxim schmilzt bei 125 bis 126° und ist erheblich leichter löslich als die bei 156° schmelzende isomere Verbindung. Durch längeres Kochen mit Alkali wird das niedrig schmelzende Oxim in das höher schmelzende umgewandelt; Erhitzen mit Alkohol im Rohr auf 160—170° bewirkt die umgekehrte Reaction.

Um die Constitution der fraglichen Isindazolkörper aufzuklären, sollte das Phenylderivat näher untersucht und mit dem noch nicht bekannten Iz-3-Phenylindazol,  , verglichen werden. Die Darstellung dieses letzteren Körpers bot indessen unerwartete Schwierigkeiten, und in Folge anderer Arbeiten blieben diese Versuche längere Zeit liegen. Neuerdings habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. A. Sondheimer diese Untersuchung wieder aufgenommen, die zur Entdeckung einer interessanten Verbindung geführt hat.

o-Amidoacetophenon lässt sich bekanntlich leicht, wie E. Fischer und Tafel[1]) gezeigt haben, in Iz-3-Methylindazol,  , umwandeln. Versucht man auf analoge Weise aus dem *o*-Amidobenzophenon die entsprechende Phenylverbindung zu bereiten, so erhält man einen festen, bei 125—126° schmelzenden Körper, der ein Sauerstoffatom mehr als das erwartete Indazolderivat enthält, also der empirischen Formel $C_{13}H_{10}N_2O$ entspricht. Die neue Verbindung ist eine schwache Säure, denn sie löst sich leicht in verdünnten Aetzalkalien, jedoch nicht in kaltem Ammoniak und Soda. Aus der alkalischen Lösung wird sie durch Säuren unverändert wieder ausgefällt. Mit Säuren vermag sie keine Salze zu bilden.

Der Körper ist ein Indazolderivat, denn er liefert Doppelverbindungen mit Silber- und Quecksilbersalzen; vor allem aber wird er

[1]) Ann. d. Chem. 227, 316.

durch Zinnchlorür in saurer Lösung glatt zu einem Körper reducirt, der nach Zusammensetzung und Eigenschaften das gesuchte Phenylindazol, $C_6H_4 \begin{array}{l} C\,.\,C_6H_5 \\ \vert \quad \rangle NH \\ N \end{array}$, ist.

Gegen oxydirende Agentien ist die Verbindung sehr empfindlich, und wird schon von milde wirkenden Mitteln, wie z. B. Fehling-scher Lösung, in der Kälte rasch angegriffen unter Bildung öliger Substanzen, die noch nicht näher untersucht worden sind. Ueberhaupt ist der Körper sehr zersetzlich und lässt sich nur in ganz reinem Zustande längere Zeit aufbewahren. Dann aber scheint seine Haltbarkeit unbegrenzt zu sein.

Aus seinem gesammten chemischen Verhalten geht hervor, dass der Körper eine Hydroxylverbindung des Phenylindazols ist, und zwar darf man ihm mit grosser Wahrscheinlichkeit die Formel eines Iz-2,3-Oxyphenylindazols, $C_6H_4 \begin{array}{l} C\,.\,C_6H_5 \\ \langle \vert \rangle N\,.\,OH \\ N \end{array}$, ertheilen. Die Substanz erscheint darnach als ein Oxim, in dem die Oximidogruppe ringförmig gebunden ist.

Diese Formel erklärt zunächst in einfachster Weise die Entstehung des Körpers. Der Bildungsprocess des Iz-3-Methylindazol nach der Fischer'schen Methode lässt sich durch folgende Reihe von Gleichungen veranschaulichen:

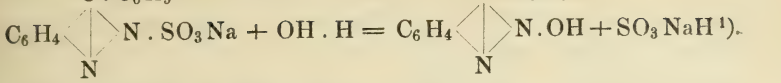
$$C_6H_4 < \begin{array}{l} CO\,.\,CH_3 \\ N_2Cl \end{array} + NaSO_3Na = C_6H_4 < \begin{array}{l} CO\,.\,CH_3 \\ N:N\,.\,SO_3Na \end{array} + NaCl.$$

$$C_6H_4 < \begin{array}{l} CO\,.\,CH_3 \\ N:N\,.\,SO_3Na \end{array} + H_2 = C_6H_4 < \begin{array}{l} CO\,.\,CH_3 \\ NH\,.\,NH\,.\,SO_3Na. \end{array}$$

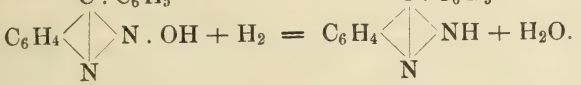
$$C_6H_4 < \begin{array}{l} CO\,.\,CH_3 \\ NH\,.\,NH\,.\,SO_3Na \end{array} - H_2O = C_6H_4 \begin{array}{l} C\,.\,CH_3 \\ \langle \vert \rangle N\,.\,SO_3Na. \\ N \end{array}$$

$$C_6H_4 \begin{array}{l} C\,.\,CH_3 \\ \langle \vert \rangle N\,.\,SO_3Na \\ N \end{array} + H.OH = C_6H_4 \begin{array}{l} C\,.\,CH_3 \\ \langle \vert \rangle NH \\ N \end{array} + SO_4NaH.$$

Nimmt man an, dass bei Anwendung von *o*-Amidobenzophenon sich dieselbe Reihenfolge von Processen abspielt, in der letzten Phase jedoch der Rest $.\,SO_3Na$ statt durch Wasserstoff durch Hydroxyl ersetzt wird, so gelangt man zu der obigen Formel des Oxykörpers:

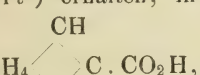


Das Verhalten bei der Reduction und Oxydation ist gleichfalls im Einklang mit dieser Formel. Die Bildung des Phenylindazols bei ersterer Reaction entspricht der Gleichung



Greifen oxydirende Mittel die ringförmig gebundene Oximidogruppe an, so muss Sprengung des Ringes und wahrscheinlich Abspaltung von Stickstoff erfolgen.

Direct nachweisen hat sich die Hydroxylgruppe freilich noch nicht lassen. Uebergiesst man den Körper mit Acetylchlorid, so zersetzt er sich unter stürmischer Gasentwicklung vollkommen, und auch wenn man die Reaction durch Verdünnen mit Aether mässigt, erhält man keine fassbaren Producte. Ebensowenig konnte ein Benzoësäureester oder ein Phenylurethan gewonnen werden. Auch Alkylirungsversuche sind bis jetzt an der grossen Zersetzlichkeit der Substanz gescheitert.

Eine willkommene Stütze hat die entwickelte Auffassung des Oxykörpers durch eine ganz kürzlich erschienene Abhandlung von A. Reissert[2]) erhalten, in welcher eine *n*-Oxyindol-*α*-carbonsäure,  , beschrieben wird, also gleichfalls eine Verbindung, welche den Hydroxylaminrest in ringförmiger Bindung enthält. Auch diese Oximidoverbindung ist durch ihre Unbeständigkeit ausgezeichnet und wird zumal durch Oxydationsmittel leicht vollkommen zerstört, andrerseits aber wie der Oxyindazolkörper leicht zu der entsprechenden Imidoverbindung reducirt.

Ein interessantes Verhalten zeigt das Oxyphenylindazol gegen Alkalien. Von kalter Natronlauge wird es, auch bei längerem Stehen, nicht verändert. Erhitzt man jedoch die Lösung, so scheidet sich ein Oel ab, das als Benzophenon erkannt wurde; die Hauptmenge wandelt sich aber in einen Körper um, der gleichfalls in Alkalien löslich ist und die gleiche procentische Zusammensetzung besitzt wie

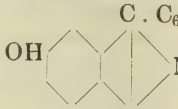
[1]) Vorausgesetzt ist dabei, dass das zunächst entstehende diazosulfosaure Natriumsalz in seiner stabilen Form reagirt, wie dies auch bei der Bildung des Methylindazols angenommen ist.

[2]) Diese Berichte 29, 639.

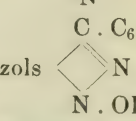
das Oxyphenylindazol. Kochende Sodalösung wirkt in derselben Weise. Der weit höhere Schmelzpunkt der Substanz, 212°, und ihre Schwerlöslichkeit liessen anfangs vermuthen, dass ein polymeres Product vorläge, doch wurde durch eine kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung festgestellt, dass Ausgangskörper und Umwandlungsproduct isomer sind.

Der neue Körper ist bei weitem beständiger als sein Isomeres und wird von Reductionsmitteln weit schwerer angegriffen, so dass bis jetzt eine glatte Reduction nicht gelungen ist.

Ob die Verbindung aus dem Iz-2-Oxy-3-phenylindazol durch Wanderung der Hydroxylgruppe in den Benzolkern des Indazolskeletts



entstanden ist, also etwa der Formel entspricht,



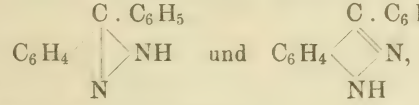
oder ob es eine Oxyverbindung des Isindazols ist, lässt sich noch nicht mit Sicherheit entscheiden. Die Entstehung eines Oxyisindazols wäre durch Anlagerung und Wiederabspaltung von Wasser leicht zu deuten; ein derartiger Körper könnte aber in eine Oxyverbindung der ersten Formel in ähnlicher Weise übergehen, wie sich β-Phenylhydroxylamin in p-Amidophenol umlagert. Das Gesammtverhalten des Körpers spricht mehr für die erste Formel, namentlich seine Beständigkeit und seine Widerstandsfähigkeit gegen reducirende Agentien, doch hat er sich vorläufig nur in eine Monoacetylverbindung überführen lassen, während ein Diacetylderivat zu erwarten wäre. Auch ist es noch fraglich, ob die Verbindung überhaupt noch ein Abkömmling des Indazols ist, da er weder selbst die charakteristischen Eigenschaften der Indazole besitzt, noch sich bis jetzt in einen solchen Körper hat umwandeln lassen. Ich bezeichne den Körper einstweilen als Isooxyphenylindazol.

Die Untersuchung der beiden Oxykörper wird fortgesetzt. Auch soll geprüft werden, ob sich aus anderen Amidoketonen analoge Oxyverbindungen gewinnen lassen.

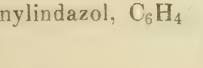
Das Iz-3-Phenylindazol, welches bei der Reduction des labilen Oxykörpers entsteht, wurde durch Acetylverbindung, Nitrosoverbindung, Chlorhydrat und Pikrat als echtes Indazolderivat charakterisirt. Die Verbindung existirt in zwei Modificationen, die bei 107° bis 108° und 115—116° schmelzen. Erwärmt man die erstere auf 108—110°, so geht sie in die höher schmelzende über, die sich jedoch beim Schmelzen, oder wenig über ihren Schmelzpunkt erhitzt, in die erste Modification zurückverwandelt. Aus Ligroïn kann jede

Modification beliebig oft umkrystallisirt werden, ohne dass eine Umlagerung eintritt. Bringt man aber in die heissen Lösungen einen fertigen Krystall ein, so scheidet sich die gesammte Menge in der betreffenden Form aus. Man kann auf diese Weise die *n*-Modification in die *h*-Form umwandeln und umgekehrt.

Die Derivate beider Modificationen sind identisch. Bei der Zersetzung derselben, z. B. des Chlorhydrats oder der Acetylverbindung, wird die bei 107—108° schmelzende Form regenerirt. Diese erweist sich also als die beständigere im Gegensatz zu der allgemeinen Regel, dass von physikalisch isomeren Modificationen die höher schmelzende die beständigere ist. Man könnte freilich angesichts der auffallenden Beständigkeit beider Modificationen allenfalls daran denken, dass die eine ein Indazol-, die andere ein Isindazolderivat sei:



doch ist dies wenig wahrscheinlich.

Die Verbindung ist isomer mit dem bei 83—84° schmelzenden Iz-2-Phenylindazol,  , welches Paal[1]) beschrieben hat.

Den Herren A. R. Ewing und A. Sondheimer, die mich bei den besprochenen Versuchen unterstützt haben, sage ich meinen besten Dank. Ihren Antheil an dieser Arbeit im Einzelnen werde ich bei den betreffenden Abschnitten durch ein beigefügtes (E.) und (S.) kenntlich machen.

Experimenteller Theil.

Iz-1-Acetylisindazol. (E.)

Um zu dem einfachsten Vertreter der als acetylirte Isindazole aufgefassten Verbindungen zu gelangen, wurde das *o*-Amidobenzaldoxim mit dem Beckmann'schen Gemisch behandelt.

Eine Lösung von 3.5 g *o*-Amidobenzaldoxim in 27 g Eisessig und 7 g Essigsäureanhydrid wurde unter Kühlung mit Salzsäuregas gesättigt und blieb 6 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Die Flüssigkeit wurde darauf vorsichtig eingedunstet, zum Schluss im Vacuum, und der Rückstand mit Soda übersättigt. Es schied sich ein fester, röthlicher Körper aus, der sich mit tiefrother Farbe in Natronlauge löste. Aus viel siedendem Ligroïn unter Zusatz von Thierkohle krystallisirte die Substanz in sehr feinen, fast farblosen Nädelchen.

[1]) Diese Berichte 24, 959.

Analyse: Ber. für $C_9H_8N_2O$.

Procente: N 17.50.
Gef. » » 17.62.

Der Körper ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, dagegen schwer in Aether, Benzol und Ligroïn. Er besitzt den sogenannten Indazolgeruch und liefert mit Quecksilberchlorid ein krystallinisches Doppelsalz.

Analyse und Eigenschaften sprechen dafür, dass der Körper das gewünschte Acetylisindazol, $C_6H_4 \begin{matrix} CH \\ \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \\ N \cdot C_2H_3O \end{matrix}$ N, ist.

Durch Alkali wird aus der Verbindung das *o*-Amidobenzaldoxim zurückgebildet. Nachdem eine Probe etwa einen Monat mit verdünnter Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur gestanden hatte, fällte Kohlensäure aus der Lösung glänzende Blättchen, die bei 133° schmolzen und alle Eigenschaften des genannten Oxims besassen. Gabriel und Meyer[1]) geben den Schmelzpunkt zu 132 — 133° an.

Spaltung des Iz-1.3-Acetylmethylisindazols. (E.)

v. Meyenburg und ich haben angegeben, dass das aus *o*-Amidoacetophenonoxim gewonnene Iz-1.3-Acetylmethylisindazol, $C_6H_4 \begin{matrix} C \cdot CH_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ N \cdot C_2H_3O \end{matrix}$ N, durch 2 — 3 stündiges Erwärmen mit Natronlauge auf dem Wasserbade in das ursprüngliche Oxim zurückverwandelt werde, doch reichte die damals erhaltene Menge des Oxims nicht zu einer Analyse aus.

Der Versuch wurde daher mit grösseren Mengen in der Hitze wie in der Kälte wiederholt. In beiden Fällen schied sich beim Einleiten von Kohlensäure in die alkalische Lösung das bei 108 — 109° schmelzende Oxim des *o*-Amidoacetophenons aus, dessen Identität ausserdem durch Stickstoffbestimmungen festgestellt wurde.

Analyse: Ber. für $C_8H_{10}N_2O$.

Procente: N 18.67.
Gef. » » 18.58, 18.99.

Iz-1.3-Acetylphenylisindazol. (E.)

Da dieser Körper früher nicht in ganz reinem Zustande gewonnen und seine Spaltung nur flüchtig untersucht worden war, wurden grössere Quantitäten neu dargestellt.

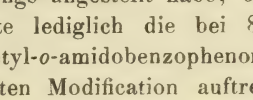
---

[1]) Diese Berichte 14, 2339.

Das hierfür nöthige *o*-Amidobenzophenon wurde wie früher aus *o*-Nitrobenzylchlorid[1]) nach den Angaben von Geigy und Koenigs[2]) dargestellt. Wenn das Verfahren auch etwas langwierig und zeitraubend ist, so liefert es doch recht befriedigende Ausbeuten, denn man erhält bei sorgfältigem Arbeiten regelmässig 60—65 pCt. des angewandten Gewichtes *o*-Nitrobenzylchlorid an *o*-Amidobenzophenon.

Den Schmelzpunkt der Acetylverbindung dieses Ketons haben v. Meyenburg und ich seinerzeit zu 72° angegeben, während Bischler und Barad[3]) ihn bei 88.5—89° fanden. Eine Substanz vom gleichen Schmelzpunkt war von uns bei der Darstellung der Acetylverbindung als Nebenproduct erhalten und nicht näher untersucht worden, während die Hauptmenge, wie ich mich nachträglich nochmals überzeugt habe, auch bei wiederholtem Umkrystallisiren ihren niedrigen Schmelzpunkt beibehielt. Bei drei Acetylirungsversuchen, die ich neuerdings angestellt habe, entstand jedoch regelmässig in guter Ausbeute lediglich die bei 88—89° schmelzende Verbindung. Ob das Acetyl-*o*-amidobenzophenon unter gewissen Bedingungen in einer zweiten Modification auftreten kann, habe ich nicht näher untersucht.

Das Keton wurde in das bei 156° schmelzende Oxim verwandelt und dieses in der früher angegebenen Weise mit Hülfe des Beckmann'schen Gemisches in das Iz-1.3-Acetylphenylisindazol,

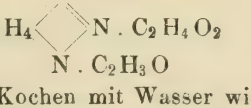


übergeführt. Der Schmelzpunkt des reinen Körpers liegt nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol constant bei 185°. Die Zusammensetzung des Körpers wurde durch mehrfache Analysen controllirt.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{12}N_2O$.

Procente:	C 76.28,	H 5.09,	N 11.87.
Gef.	» » 76.68, 75.90, 75.78,	» 5.84, 5.96, 5.18,	» 12.05.

Den früheren Angaben über den Körper ist noch hinzuzufügen, dass beim Eindunsten seiner essigsauren Lösung sich schön ausgebildete, derbe, verwachsene Prismen ausscheiden, die das Acetat von der Formel



darstellen. Durch kurzes Kochen mit Wasser wird das Salz dissociirt.

[1]) Für Ueberlassung eines grösseren Quantums dieser Substanz bin ich der Direction der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst zu grossem Danke verpflichtet.

[2]) Diese Berichte 18, 2402. [3]) Diese Berichte 25, 3081.

Spaltung des Acetylphenylisindazols durch Alkali (E.)

Fügt man zu einer heissen alkoholischen Lösung des Indazolkörpers einige Tropfen Natronlauge und säuert dann mit stark verdünnter Salzsäure an, so scheiden sich beim Erkalten perlmutterglänzende Blättchen aus, die nach häufigem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol nicht ganz scharf bei 180° schmelzen. Der Körper ähnelt in seinen Löslichkeitsverhältnissen sehr dem Acetylphenylisindazol, unterscheidet sich aber von ihm ausser durch seine Krystallform durch seine Löslichkeit in verdünnten Alkalien.

Die Analysen ergaben, dass die Verbindung aus dem Indazolderivat durch Aufnahme von einem Molekül Wasser entstanden ist.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{14}N_2O_2$.

Proc.: C 70.86, H 5.51, N 11.02.

Gef. » » 70.60, » 6.30, » 11.37.

Die Verbindung ist als monoacetylirtes *o*-Amidobenzophenonoxim aufzufassen, das nach folgender Gleichung entstanden ist:

$$C_6H_4\begin{cases} C.C_6H_5 \\ N.C_2H_3O \end{cases} + H_2O = C_6H_4\begin{cases} C.C_6H_5 \\ N.OH \\ NH.C_2H_3O \end{cases}$$

Bewiesen wird die angenommene Constitution dadurch, dass der Körper durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid in das früher beschriebene Diacetyl-*o*-amidobenzophenonoxim, $C_6H_4\begin{cases} C.C_6H_5 \\ N.OC_2H_3O \\ NH.C_2H_3O \end{cases}$, vom Schmp. 218° übergeführt wird.

Erwärmt man das Acetylphenylisindazol oder das eben erwähnte monoacetylirte Oxim etwas länger mit Natronlauge, so entsteht ein Körper, der die Zusammensetzung und Eigenschaften eines *o*-Amidobenzophenonoxims besitzt und stereoisomer mit dem bei 156° schmelzenden Oxim ist. Der Schmelzpunkt dieses Oxims, der von v. Meyenburg und mir früher zu 123—125° angegeben ist, lag bei 125—126°, doch ist es nicht ausgeschlossen, dass das völlig reine Oxim noch 1—2° höher schmilzt. Ausser durch seinen niedrigeren Schmelzpunkt unterscheidet es sich von dem isomeren Oxim durch seine grössere Löslichkeit.

Seine Zusammensetzung wurde nochmals durch eine Stickstoffverbindung controllirt.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{12}N_2O$.

Procente: N 13.21.

Gef. » » 13.58.

Kocht man das Acetylphenylisindazol längere Zeit mit Natronlauge, so erhält man statt des niedrig schmelzenden Oxims das Oxim vom Schmp. 156°. Besondere Versuche zeigten, dass dies auf einer Um-

wandlung beruht, die auch das reine *n*-Oxim erleidet. Umgekehrt geht das *h*-Oxim in die isomere Verbindung über, wenn sie mit absolutem Alkohol mehrere Stunden im Rohr auf 160—170° erhitzt wird, doch gelang dieser Versuch nicht regelmässig.

Bei der Einwirkung von Salzsäure auf die beiden Oxime sind eigenthümliche Erscheinungen beobachtet worden, die jedoch vorläufig wegen Substanzmangels nicht näher untersucht werden konnten.

Iz-2.3-Oxyphenylindazol.

Die Bildung dieses interessanten Körpers von der Formel $C_6H_4<^{C.C_6H_5}_{N}>N.OH$ wurde zuerst von Hrn. Ewing beobachtet; seine nähere Untersuchung habe ich gemeinschaftlich mit Hrn. Sondheimer ausgeführt. Um gute Ausbeuten zu erhalten, ist die Einhaltung bestimmter Bedingungen erforderlich. Folgendes Verfahren hat sich bewährt:

10 g feingepulvertes *o*-Amidobenzophenon werden mit 10 ccm concentrirter Salzsäure verrieben. Es tritt einen Augenblick fast vollständige Lösung ein, dann gesteht die Masse zu einem dicken Brei, den man mit etwas Wasser verdünnt und unter Eiskühlung mit einer Lösung von 4 g Natriumnitrit diazotirt. Sobald freie salpetrige Säure nachweisbar ist, filtrirt man die rothbraune Diazolösung von etwas unverändertem Chlorhydrat ab und lässt sie langsam in eine stark mit Eis gekühlte wässrige Lösung von 20 g neutralem Natriumsulfit eintropfen. Es fällt hierbei zuerst ein rother Körper aus, der sich aber sofort mit intensiv gelber Farbe löst. Allmählich verblasst die Farbe, die Flüssigkeit trübt sich und ist zum Schluss mit gelbweissen Blättchen breiartig erfüllt. Zur Vollendung der Reaction lässt man noch 2 Stunden unter Eiskühlung stehen, filtrirt dann ab und wäscht tüchtig mit Wasser. Zur Reinigung trägt man den Niederschlag nach und nach in verdünnte Natronlauge, in der er sich bis auf einen geringen braunen Rückstand mit gelber Farbe löst. Aus dem Filtrat wird der Körper durch Kohlensäure, Essigsäure oder stark verdünnte Salzsäure wieder ausgefällt.

Um die Substanz ganz rein zu erhalten, kann man das Auflösen in Alkali und Wiederfällen mehrfach wiederholen, besser ist es jedoch, sie umzukrystallisiren. Man kann entweder die frisch gefällte Verbindung direct aus heissem Wasser umkrystallisiren, doch ist dies bei grösseren Mengen unbequem, da 1 g Substanz etwa 200 ccm Wasser zur Lösung erfordert. Ausserdem zersetzt sich die Substanz, namentlich wenn sie noch unrein ist, etwas bei längerem Kochen mit Wasser. Zweckmässiger trocknet man das Rohproduct über Nacht im Vacuum

und krystallisirt es dann aus siedendem Benzol um. Auch hierbei darf man jedoch anfangs nur kleinere Quantitäten auf einmal umkrystallisiren und muss längeres Erhitzen vermeiden, da sich die benzolischen Lösungen der unreinen Substanz leicht unter stürmischer Gasentwicklung völlig zersetzen. Bei späteren Krystallisationen ist geringere Vorsicht nöthig, da der reine Körper beständiger ist.

Aus heissem Wasser krystallisirt der Körper in sehr dünnen, farblosen, glänzenden Tafeln und Spiessen, aus Benzol in flächenreichen, diamantglänzenden, meist etwas gelblichen Prismen. Der Schmelzpunkt der reinen Substanz liegt bei 125—126°.

Aus 10 g *o*-Amidobenzophenon erhält man 7—8 g Rohproduct, 6—6½ g reine Substanz. Bringt man das zurückgewonnene salzsaure Salz — meist etwa 1 g — in Abzug, so beträgt die Ausbeute an reinem Körper gegen 70 pCt. der Theorie.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{10}N_2O$.

Procente: C 74.29, H 4.76, N 13.33.

Gef. » » 73.94, 75.04, 74.73, 74.57, 73.68.

» » H 5.00, 4.82, 5.23, 4.87, 4.75.

» » N 12.96, 13.11, 13.18, 13.81.

In allen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroïn und Benzol ist die Verbindung leicht löslich. Heisses Benzol nimmt sie mässig leicht auf; in heissem Wasser ist sie schwer löslich, in kaltem so gut wie unlöslich.

In reinem Zustand ist der Körper haltbar, in unreinem zersetzt er sich ziemlich rasch, namentlich beim Liegen am Licht. Der unreine Körper besitzt stark den sogen. Indazolgeruch, während die reine Substanz fast geruchlos ist. Kocht man die Verbindung mit Wasser, so tritt der Geruch wieder auf. Da die Verbindung sich hierbei jedoch etwas zersetzt, und nachgewiesenermaassen bei einer Reihe von Umwandlungen des Körpers Benzophenon auftritt, dessen Geruch dem sogen. Indazolgeruch sehr ähnelt, so ist es wohl möglich, dass der Geruch der unreinen Substanz von Spuren anhaftenden Benzophenons herrührt. Ob auch in anderen Fällen der bei Indazolderivaten beobachtete Geruch auf Beimengungen der betreffenden Ketone zurückzuführen ist, lasse ich dahingestellt sein.

Erhitzt man das Oxyphenylindazol über seinen Schmelzpunkt, so zersetzt er sich völlig. Auch unter sehr stark vermindertem Druck tritt eine lebhafte Gasentwicklung ein, und reichliche Mengen von Benzophenon werden gebildet:

$$C_{13}H_{10}N_2O = C_{13}H_{10}O + N_2.$$

Aus wässriger Lösung wird der Körper, wie andere Indazole, durch Quecksilberchlorid und Silbernitrat gefällt. Diese Doppelverbindungen lassen sich aus heissem Wasser umkrystallisiren und bilden weisse Nädelchen.

Fehling'sche Lösung wird schon in der Kälte reducirt unter Bildung eines gelbrothen Oeles.

Basische Eigenschaften besitzt das Oxyindazol nicht, denn leitet man in seine ätherische Lösung Salzsäuregas ein, so findet keine Ausscheidung statt, und beim Verdunsten der Lösung gewinnt man die unveränderte Substanz zurück.

Dass Acetylchlorid den Körper unter stürmischster Gasentwicklung völlig zerstört, wurde bereits in der Einleitung erwähnt. Auffallend ist, dass die Verbindung dagegen aus heissem Essigsäureanhydrid unverändert auskrystallisirt. Bei längerer Einwirkung verharzt die Substanz gänzlich.

Auch mit Benzoylchlorid und Phenylcyanat haben sich bis jetzt keine Derivate darstellen lassen. Ebenso wenig konnte ein Pikrat erhalten werden.

Iz-2.3-Oxyphenylindazol und Natronlauge. Isooxyphenylindazol. (S.)

Zur Umwandlung des Iz-2.3-Oxyphenylindazols in die isomere Oxyverbindung kann man sie mit Natronlauge oder Soda kochen. Letzteres scheint vorzuziehen zu sein, da sich dann weniger Nebenproducte bilden, doch ist diese Methode noch nicht im Grossen ausprobirt worden.

5 g Oxyphenylindazol wurden in verdünnter Natronlauge gelöst und durch die sich rasch trübende Flüssigkeit Wasserdampf geleitet, bis keine Oeltropfen mehr übergingen, was etwa eine Stunde dauerte. Das Destillat wurde mit Aether ausgeschüttelt, der Auszug über geglühtem Natriumsulfat getrocknet und dann eingedunstet. Es hinterblieb ein bräunliches Oel, das ziemlich rasch erstarrte und auf Thon gestrichen gelbliche Krystalle hinterliess. Aus 10 g Oxykörper wird etwa 1 g dieses Körpers gebildet. Die Verbindung war stickstofffrei, in Alkalien und Säuren unlöslich, in allen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich, nur in kaltem Ligroïn mässig, und destillirte unzersetzt bei 296—299°. Der Schmelzpunkt lag bei 48—49°. Alle diese Eigenschaften, sowie der Geruch der Substanz zeigten, dass der flüchtige Körper nichts anderes als Benzophenon war. Bewiesen wurde dies ausserdem noch durch die Darstellung des Oxims, welches im Schmelzpunkt und seinen sonstigen Eigenschaften völlig mit dem Benzophenonoxim übereinstimmte.

Die alkalische, im Kolben zurückgebliebene Flüssigkeit filtrirte man von geringen Mengen brauner Zersetzungsproducte ab und säuerte mit verdünnter Salzsäure an. Es schied sich ein sehr voluminöser, amorpher, weisser Niederschlag aus, dessen Menge nach dem Trocknen 3.5 g betrug (aus 5 g Oxykörper.) Dem Körper haftete hartnäckig eine violette Verunreinigung an, die nur durch häufiges Um-

krystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle entfernt werden konnte. Auch aus viel siedendem Benzol lässt sich die Substanz umkrystallisiren.

Der völlig reine Körper krystallisirt in weissen perlmutterglänzenden Blättchen und Nadeln, die bei 212° unter geringem vorhergehenden Erweichen schmelzen. Die Ausbeute an reinem Product betrug 2.5 g, also 50 pCt. der Theorie.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{10}N_2O$.

Procente: N 74.29, H 4.76, N 13.33.

Gef. » » 74.59, 74.37, » 5.27, 4.83, » 13.11.

Dass dem Körper die einfache Formel zukommt, wurde durch eine Molekulargewichtsbestimmung nach der kryoskopischen Methode in Eisessig bewiesen.

Lösungsm.	Substanz	Beob. Erniedr.	Substanz auf 100 g Lös.	Mol.-Gew. Gef.	Ber.
16.95 g	0.2105 g	0°.220	1.242 g	220	210
—	0.3912 »	0°.391	2.308 »	230	—

Das Isooxyphenylindazol ist in Alkohol und Xylol in der Kälte schwer, in der Hitze leicht löslich. Von Eisessig, Essigester und Aceton wird es mässig, von Chloroform und Benzol sehr schwer, von Aether und Ligroïn fast gar nicht aufgenommen.

In Aetzalkalien löst sich der Körper leicht auf. Gleichzeitig besitzt er schwach basischen Charakter, denn er löst sich etwas in concentrirter Salzsäure und wird durch Wasser wieder gefällt. Aus verdünnter Salzsäure lässt er sich umkrystallisiren.

Versuche, die Verbindung mit Zinnchlorür, Zinkstaub, Jodwasserstoffsäure u. s. w. zu reduciren, haben bisher keinen Erfolg gehabt, sollen jedoch mit grösseren Mengen wiederholt werden.

Längeres Kochen mit Essigsäureanhydrid lässt den Körper unverändert. Fügt man aber etwa die gleiche Menge entwässertes Natriumacetat zu, so wird eine Acetylverbindung gebildet. Nachdem das Gemisch eine Stunde zum Sieden erhitzt war, wurde es in Wasser gegossen. Es schied sich eine schmierige Masse aus, die allmählich fest wurde und aus Ligroïn in langen, weissen Nadeln vom Schmp. 90° bis 91° krystallisirte.

Die Analysen ergaben, dass sich nicht das erwartete Diacetat, $C_{17}H_{14}N_2O_3$, sondern ein Monoacetat von der Formel $C_{15}H_{12}N_2O_2$ gebildet hatte.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{14}N_2O_3$: Procente: C 69.39, H 4.76, N 9.53.

» » » $C_{15}H_{12}N_2O_2$: » » 71.43, » 4.76, » 11.11.

Gef. » » 71.74. » 4.96, » 11.20.

Reduction des Iz-2.3-Oxyphenylindazols. Iz-3-Phenylindazol. (S.)

Die Reduction des Oxyphenylindazols wurde zunächst in alkalischer Lösung versucht. Fügte man zu einer alkalischen Lösung des

Oxykörpers Zinkstaub, so trat schon in der Kälte eine Reaction ein. Die Flüssigkeit trübte sich und allmählich schied sich eine halb ölige, halb krystallinische Masse aus, die mit Aether aufgenommen wurde. Nach dem Verjagen des Aethers hinterblieb ein Oel, das jedoch durch Reiben mit wenig Benzol oder Salzsäure zum Erstarren gebracht werden konnte. Der so erhaltene Körper war, wie später festgestellt wurde, Iz-3-Phenylindazol, doch liess die Ausbeute sehr zu wünschen übrig. Die Versuche wurden in der Wärme wiederholt, da die merkwürdige Umwandlung des Oxykörpers durch heisses Alkali noch nicht bekannt war. Naturgemäss waren die Ausbeuten an Phenylindazol noch schlechter, da sich in reichlicher Menge die isomere Oxyverbindung gebildet hatte. Versuche mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung verliefen ähnlich.

Sehr glatt vollzieht sich die Reduction dagegen in essigsaurer Lösung mit Zinkstaub, oder noch besser mit Zinnchlorür. Setzt man zu einer alkoholischen Lösung von 1 Mol. Oxyphenylindazol etwa $1^1/_4$ Mol. Zinnchlorür, in Alkohol und concentrirter Salzsäure gelöst, so erwärmt sich die Masse sofort. Man kocht einmal auf, lässt einige Zeit stehen und fügt dann tropfenweise Wasser hinzu. Es fällt hierbei ein gelbbraunes Oel, das durch längeres Reiben vollständig zum Erstarren gebracht wird. Der filtrirte Körper wird mit Natronlauge gewaschen und dann aus heissem Ligroïn mit etwas Thierkohle umkrystallisirt. In der Regel genügt einmalige Krystallisation, um ein reines Product zu gewinnen. Die Ausbeute beträgt 85—90 pCt. der Theorie.

Der gleiche Körper bildet sich auch als Nebenproduct bei der Darstellung des Oxyphenylindazols. Lässt man die sulfithaltige Mutterlauge dieser Verbindung längere Zeit stehen, so krystallisiren allmählich hübsche Nadeln aus, die bei 107—108° schmelzen und auch in jeder sonstigen Beziehung identisch mit dem durch Reduction des Oxyphenylindazols gewonnenen Körper sind.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{10}N_2$.

Procente: C 80.41, H 5.15, N 14.43.

Gef. » » 80.75, » 5.40, » 14.90.

Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Eisessig:

g Lösungsm.	g Subst.	Beob. Erniedr.	g Subst. auf 100 g Lös.	Mol.-Gew. Gef.	Mol.-Gew. Ber.
17.3	0.1745	0°.219	1.01	180	194
—	0.3238	0°.415	1.87	176	—

Das so gewonnene Phenylindazol, $C_6H_4 \begin{array}{c} C\,.\,C_6H_5 \\ | \\ N \end{array} NH$ krystallisirt aus Ligroïn in langen, glänzenden Nadeln. Es schmilzt scharf und constant bei 107—108°, wird bei etwa 109—110° wieder fest und

schmilzt zum zweiten Mal ebenso scharf und constant bei 115—116°. Grössere Massen der niedrig schmelzenden Modification lassen sich bequem in das höher schmelzende Product umwandeln, wenn man sie 1/4 Stunde im V. Meyer'schen Toluolkocher auf 108—109° erhitzt. Die feinen Nadeln der ursprünglichen Substanz verwandeln sich hierbei allmählich in eine derbe, körnige Krystallmasse, die sich, ohne vorher zu schmelzen oder zu erweichen, bei 115—116° verflüssigt. Aus Ligroïn krystallisirt diese Modification in derben, flächenreichen, diamantglänzenden Prismen, die den gleichen Schmelzpunkt besitzen. Erhitzt man sie über ihren Schmelzpunkt, so wandelt sie sich wieder in die bei 107—108° schmelzende Form um. Dass sich in Lösung beide Modificationen durch Einbringen eines fertigen Krystalls beliebig in einander umwandeln lassen, wurde schon in der Einleitung bemerkt.

In allen übrigen organischen Lösungsmitteln ist das Phenylindazol sehr leicht löslich. In Alkalien und verdünnten Säuren ist es in der Kälte unlöslich, aus heisser Natronlauge krystallisirt es beim Erkalten in langen Nadeln aus. Aus der heissen wässrigen Lösung fällen Silber- und Quecksilbersalze nadelförmige Doppelverbindungen aus.

Bei sehr hoher Temperatur destillirt die Verbindung bei gewöhnlichem Druck unter geringfügiger Zersetzung. Der Rückstand riecht schwach nach Benzaldehyd. Der reine Körper ist vollkommen geruchlos.

In concentrirten Säuren ist das Phenylindazol etwas löslich. Aus der schwefelsauren Lösung scheidet sich auf vorsichtigen Wasserzusatz das Sulfat in seideglänzenden Nädelchen aus. Ein Ueberschuss von Wasser zerlegt das Salz.

Das Chlorhydrat erhält man als weissen krystallinischen Niederschlag, wenn man in eine ätherische Lösung der Base trocknes Salzsäuregas einleitet. Das Salz kann aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt werden, wird aber gleichfalls durch überschüssiges Wasser zersetzt.

Chlorbestimmung: Ber. für $C_{13}H_{10}N_2 . HCl$.
Procente: Cl 15.40.
Gef. » » 15.21.

Aus dem Chlorhydrat regenerirt Wasser oder Soda die niedrig schmelzende Modification des Phenylindazols, gleichgültig von welcher Form man ausgegangen war, auch wenn das Salzsäuregas unter starker Kühlung in die Lösung geleitet war.

Vermischt man gesättigte alkoholische Lösungen von der Base und von Pikrinsäure, so scheidet sich nach einiger Zeit das Pikrat der Base in Form von dunkelgelben, glänzenden Rhomben ab. An der Luft verwittert der Körper. Eine quantitative Bestimmung der

angelagerten Pikrinsäure ergab, dass die Verbindung der Formel $C_{13}H_{10}N_2 . C_6H_5(NO_2)_3OH$ entspricht:

Pikrinsäure: Ber. Procente: 54.14.
Gef. » 55.58.

Zur Darstellung einer Nitrosoverbindung wurde das Phenylindazol in starker Schwefelsäure gelöst, mit Eis gekühlt und langsam Nitritlösung zugetropft. Der Nitrosokörper schied sich als eigelber Niederschlag aus, der mit Eiswasser auf dem Filter ausgewaschen wurde. Nach dem Trocknen im Vacuum sinterte er zwischen 70° und 80° zusammen und färbte sich an der Luft allmählich dunkel. Aus Ligroïn schied sich der Körper in derben Krystallen aus, die jedoch bereits Phenylindazol beigemengt enthielten. Aus diesem Grunde wurde von einer Analyse abgesehen.

Acetylverbindung. Löst man Phenylindazol in kaltem Essigsäureanhydrid auf und lässt die Lösung im Vacuum eindunsten, so hinterbleibt eine strahlige Krystallmasse, welche das Iz-2.3-Acetylphenylindazol, $C_6H_4\langle\begin{matrix}C . C_6H_5\\ | \\ N\end{matrix}\rangle N . C_2H_3O$, darstellt. Der Schmelzpunkt liegt nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Ligroïn constant bei 69—70°. Die Ausbeute ist annähernd quantitativ. Aus beiden Formen des Phenylindazols erhält man den gleichen Körper.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{12}N_2O$.
Procente: N 11.87.
Gef. » » 12.29.

In den meisten organischen Lösungsmitteln löst sich der Körper leicht; aus Ligroïn krystallisirt er in feinen Nädelchen, aus Eisessig in dichten Rosetten gleichfalls nadelförmiger Krystalle. Im Gegensatz zu dem isomeren Acetylphenylisindazol (vgl. oben) ist die Verbindung in Säuren unlöslich und gegen Alkalien verhältnissmässig beständig, denn erst bei längerer Digestion mit Alkalien auf dem Wasserbade tritt Verseifung ein. Hierbei wird überwiegend die stabile, bei 107° bis 108° schmelzende Form des Phenylindazols zurückgebildet.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

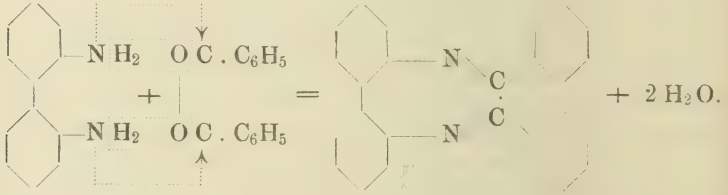
228. A. Sondheimer: Zur Kenntniss eines Körpers mit achtgliedrigem Ringe.

(Eingegangen am 29. April.)

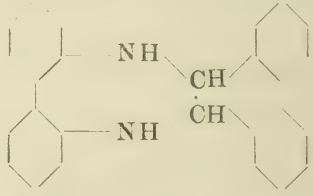
Körper mit achtgliedrigen Ringen sind bis jetzt nur wenig bekannt. Stickstoff im Kern enthaltend, wurden derartige Verbindungen von Täuber[1][2]) dargestellt.

Beim Trocknen von salzsaurem *o*-Amidobenzophenon auf dem Wasserbade beobachtete ich gelegentlich eine Zersetzung und hierauf folgend eine Sublimation. Das Endproduct war halogenfrei und im Gegensatz zum Keton in Salzsäure unlöslich. Aus diesem ist der neue Körper durch Zusammentritt von 2 Mol. unter gleichzeitigem Austreten von 2 Mol. Wasser entstanden. Demnach käme ihm eine Structurformel zu wie:

Einen diesem der Zusammensetzung nach isomeren Körper hat Täuber[1]) bei der Einwirkung von Di-*o*-diamidodiphenyl auf Benzil erhalten.



Durch Hydrirung konnten die doppelten Bindungen des Täuber'schen Körpers gelöst werden und es entstand die Verbindung



Bei dem aus *o*-Amidobenzophenon erhaltenen Ring gelang es nicht, die doppelten Bindungen durch Einführen von Wasserstoff zu

[1]) Diese Berichte **25**, 3287. [2]) Diese Berichte **26**, 1704.

beseitigen, da der Körper bis jetzt aus diesem und jedem anderen Angriff unverändert hervorging.

Experimentelles.

Das Condensationsproduct konnte nicht direct aus dem Keton erhalten werden; man muss den Umweg über das salzsaure Salz einschlagen. Dieses wird quantitativ durch Einleiten von Salzsäuregas in eine ätherische Lösung des Amidoketons als weisse Masse ausgefällt und ist zur Weiterverarbeitung genügend rein.

Es erwies sich als vortheilhaft, das auf dem Wasserbad schwach getrocknete Salz zwischen zwei Uhrgläsern auf dem Sandbade langsam zu erhitzen. Bei etwas gesteigerter Temperatur, ca. 130°, bläht sich die Masse auf, wird bräunlich, und man bemerkt am oberen Uhrglas dicke Wassertropfen, während reichlich Salzsäure ausströmt. Wenn die Substanz wieder in gleichmässigem Fluss ist, kann die Reaction als vollendet abgebrochen werden. Inzwischen ist eine beträchtliche Menge hinaufsublimirt und bedeckt in Form weisser und gelber starrender Spiesse die obere Fläche. Die nach dem Erkalten zu einem braunen Kuchen erstarrte Hauptmenge wird mit dem Sublimat zusammen in einem Glasmörser [1]) sehr fein zerrieben. Das Pulver, in Aether aufgenommen, wird zur Befreiung von beigemengtem *o*-Amidobenzophenon mit verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt. Das Behandeln mit Salzsäure im Scheidetrichter muss lange fortgesetzt und so oft wiederholt werden, bis durch Alkali nur noch geringe Quantitäten Keton daraus gefällt werden. Der ätherische Auszug wird mit Wasser zur Entfernung anhaftender Salzsäure behandelt und dann über Glaubersalz getrocknet. Beim Eindunsten scheiden sich derbe gelbe Kryställchen aus, deren Schmelzpunkt nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Ligroïn constant bei 190° gefunden wurde. Der neue Körper ist halogenfrei.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_9N$.

Procente: C 87.15, H 5.03, N 7..82.

Gef. » » 86.61, 87.71, » 4.98, » 7.93, 7.88.

Vom *o*-Amidobenzophenon unterscheidet sich der vorliegende Körper durch den Mindergehalt von 1 Mol. H_2O: $C_{13}H_{11}NO = C_{13}H_9N + H_2O$. Der hohe Schmelzpunkt deutete auf einen dimolekularen Körper; eine kryoskopische Bestimmung in Benzol ergab nachfolgende Zahlen.

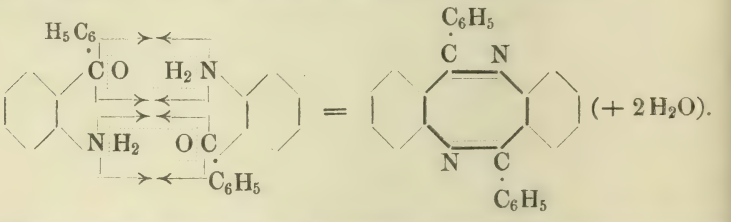
Molekulargewichts-Bestimmung:

Lösungsmittel	Substanz	Beobachtete Erniedrigung	Substanz auf 100 g Lösungsmittel	Gefundenes Mol.-Gew.
g	g		g	
16.55	0.1450	0.127	0.876	338
16.55	0.2918	0.258	1.763	335

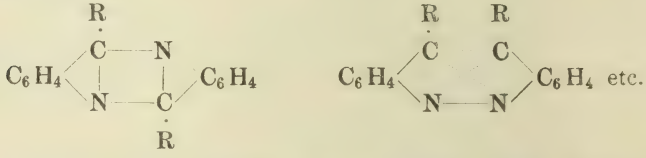
[1]) Bei der stark elektrischen Eigenschaft des Körpers wird zum Pulvern Glas mit Vortheil angewendet.

Die gefundenen Werthe stimmen auf die verdoppelte Formel $C_{13}H_9N = 179 = C_{26}H_{18}N_2 = 358$; der Körper ist also unzweifelhaft dimolekular. Hiermit ist gleichzeitig das Bild der Reaction gegeben. Dieselbe verläuft natürlich nicht einheitlich; schon die schlechte Ausbeute — nur 30 pCt. der theoretischen — giebt davon Zeugniss. Nebenher wird Benzaldehyd, am Geruch erkennbar, etc. gebildet.

Der Hauptsache nach aber dürfte das salzsaure Salz bei erhöhter Temperatur Salzsäure abspalten; je 2 Mol. des hierdurch freigewordenen *o*-Amidobenzophenons in statu nascendi unter Austritt von 2 Mol. Wasser[1]) sich zu einem Ring zusammenschliessen.



Die doppelte Bindung im Achterring dürfte die wahrscheinlichste sein, nicht ausgeschlossen sind aber Bindungen wie in folgenden Structurformeln:



Der Constitutionsnachweis konnte sicher durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf 160° erbracht werden. Hierbei nimmt der Körper wieder Wasser auf und spaltet sich quantitativ in 2 Mol. *o*-Amidobenzophenon:

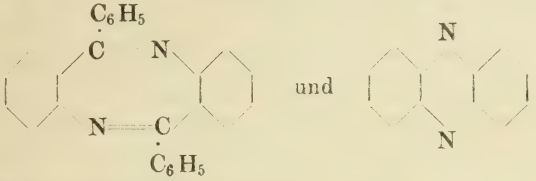
$$C_{26}H_{18}N_2 + 2\,H_2O = 2\,(C_{13}H_{11}NO).$$

Soweit gelangt, wurden bei Umschau nach einer Benennung für den erhaltenen Körper die Täuber'schen Versuche aufgefunden, die, wie oben erwähnt, zu analogen Resultaten geführt haben. Gleicherweise wird auch jener Ring durch Erhitzen mit Salzsäure unter Wasseranlagerung aufgespalten. Jedoch hat Täuber unterlassen, dem erhaltenen Körper einen Namen beizulegen.

Hier dürfte die Entstehungsweise des Condensationsproductes am besten durch die Bezeichnung

[1]) *o*-Amidobenzophenon giebt mit Bleioxyd unter Bildung von Wasser und Blei Acridon, $CO<\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}>NH$. Diese Berichte **27**, 3484.

zum Ausdruck kommen. Der Kern selbst kommt eher zur Geltung, wenn man die Gruppe in Beziehung zum Phenazin betrachtet,



und dem Körper alsdann den Namen

Diphenyl-Phenhomazin [1])

zulegt.

Der Körper selbst ist in Aether mässig leicht, in Alkohol, Benzol und Eisessig in der Kälte schwer, in Ligroïn sehr schwer löslich. Er krystallisirt aus Ligroïn in derben Kryställchen, aus Eisessig und Alkohol in fettglänzenden Blättchen. Gegen Alkalien ist die Verbindung indifferent, von verdünnten Säuren wird sie nur sehr schwer aufgenommen. In concentrirter Salzsäure, auch in concentrirter Schwefelsäure, löst sie sich ziemlich leicht. Durch Reiben wird der Körper stark elektrisch. Er sublimirt bei höherer Temperatur, kann durch diese Eigenschaft aber nicht von event. beigemengtem *o*-Amidobenzophenon getrennt werden, da auch dieses sublimirt.

Im Uebrigen ist der Ring gegen jeden Angriff widerstandsfähig. Während bei dem Täuber'schen Körper eine Hydrirung schon mit Natriumamalgam glatt gelingt, ist mir bis jetzt, selbst durch Natrium in siedend alkoholischer Lösung, eine Wasserstoffaddition nicht geglückt. Die Versuche darüber werden fortgesetzt.

Dass Amidoketone unter Wasserverlust sich zu Ringen zusammenschliessen, ist eine öfter beobachtete Erscheinung. Nach einer ähnlichen Reaction sind z. B. die Pyrazine gewonnen worden. Ob der Weg über das Chlorhydrat stets einzuschlagen ist, darüber kann heute noch nichts gesagt werden. Die Methode selbst aber dürfte bei Anwendung gleicher und ungleicher Componenten eine bequeme Synthese stickstoffhaltiger Ringe bilden. Mit darauf bezüglichen Versuchen bin ich derzeit beschäftigt.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

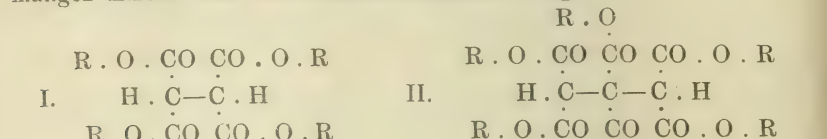
[1]) Beide Benennungen schulde ich freundlichen Rathschlägen.

229. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen. VII. Kuppelung von Malonsäureestern mittels einfacher Bindungen.

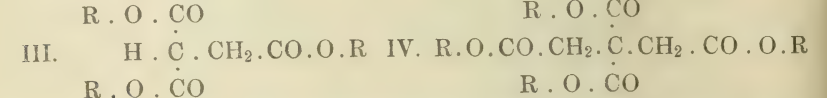
[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]

(Eingegangen am 27. April.)

Dass die Umsetzung des Natriummalonsäure diäthylesters mit Chlormalonsäurediäthylester nur zur Bildung des vierbasischen Gebildes (I) führt und nicht zum Theil die Verbindung II durch zweimaligen Eintritt des Chlormalonesterrestes erzeugt:



ist früher [1]) in überzeugender Weise klargelegt worden. Auch anderweitige Combinationen, die angewendet wurden, um zu dem sechsbasischen Ester (II) zu gelangen, erwiesen sich als erfolglos. Nachdem ich nun kürzlich [2]) nachgewiesen habe, dass der Chlor- und Bromessigsäureäthylester auch bei der Umsetzung mit Mononatriummalonsäurediäthylester doppelt reagirt, so dass neben III das Gebilde IV entsteht:



musste im Sinne meiner dynamischen Hypothese der Unterschied in diesen Verkettungsreactionen (II und IV) aus den durch den Zuwachs der Gruppen . CO . O . R bedingten vermehrten Collisionen zu erklären sein. Betrachtet man den oben sub II formulirten sechsbasischen Ester auf seine »kritischen Positionen« hin, so sieht man, dass die Gruppen . O . R mehrfach die Stellen, 1 — 5, 1 — 6 und 1 — 7 besetzen. Es erschien mir nun nicht unmöglich, dass der Verkettungswiderstand, der sich aus diesen Collisionen 1—5 und 1—6 ergiebt, überwunden werden könnte, wenn man R möglichst klein wählt, d. h. dass die Bildung des sechsbasischen Esters unter gleichen Bedingungen bei der Combination der Aethylester zwar ausbleibe, bei Verwendung der Methylester aber eintrete. Dieser vorausge-

[1]) M. Conrad und C. A. Bischoff, Ann. d. Chem. **214**, 68; C. A. Bischoff und C. Rach, diese Berichte **16**, 1046; **17**, 2781.

[2]) l. c. **29**, 966; vergl. auch die von Reissert (l. c. **29**, 633) inzwischen genauer studirte Umsetzung von *o*- und *p*-Nitrobenzylchlorid mit Natriummalonsäureester.

sehene Unterschied in der »Fernwirkung« zwischen Methyl und Aethyl ist in der That vorhanden, wie die folgenden Versuche zeigen.

Ich führte die Umsetzungen durch unter Benutzung der gebromten Ester, da hierdurch zugleich die Frage beantwortet werden konnte, ob der Brommalonsäurediäthylester anders reagire als der Chlormalonsäurediäthylester.

Verwendet wurde Malonsäurediäthyl- und dimethylester von C. A. F. Kahlbaum, Monobrommalonsäurediäthylester [1]): Sdp. 130—135° bei 20 mm; Bromgehalt 34.62 pCt. (ber. 33.47); Monobrommalonsäuredimethylester: Sdp. 115—118° bei 10 mm; Bromgehalt 39.05; 38.80 pCt. (ber. 37.91 pCt.).

Die Brombestimmungen deuten darauf hin, dass die Bromirung in beiden Fällen etwas weiter gegangen ist. Es gelang auch als Nebenproduct bei der Darstellung des Brommalonsäuredimethylesters den Dibrommalonsäuredimethylester zu isoliren. Derselbe schied sich bei längerem Stehen krystallinisch ab und stellte, aus einem Gemisch von Ligroïn und Alkohol umkrystallisirt, farblose Nadeln vom Schmp. 67° dar; Bromgehalt: 56.27 pCt. (ber. 55.17).

I. Angewendet: 4.6 g Natrium, 50 g Aethylalkohol, 32 g Malondiäthylester, 48 g Brommalondiäthylester. Die Reaction wurde unter lebhafter Wärmeentwicklung sofort neutral.

Das Hauptproduct war der bekannte Acetylentetracarbonsäureester, Schmp. 76°. Aus den Mutterlaugen desselben resultirten 26.6 g Oel. Diese gaben bei der Rectification (17 mm) folgendes Bild:

I. 100—110°: 3.7 g	VI. 150—160°: 0.3 g	XI. 200—210°: 1.0 g
II. 110—120°: 1.3 »	VII. 160—170°: 0.8 »	XII. 210—220°: 0.9 »
III. 120—130°: 0.6 »	VIII. 170—180°: — »	XIII. 220—230°: 7.3 »
IV. 130—140°: 0.5 »	XI. 180—190°: 0.4 »	XIV. 230—240°: 1.7 »
V. 140—150°: 0.3 »	X. 190—200°: 1.0 »	XV. 240—250°: 4.7 »

Der Rückstand betrug 1.0 g. Zersetzung hat also bei der Destillation nicht stattgefunden.

Wäre die Verkettung zum sechsbasischen Ester in grösserer Menge eingetreten, so hätten die Fractionen I und II die entsprechende Menge regenerirten Malonsäureester enthalten müssen. Ihre Mengen sind aber relativ gering. Die Fractionen X—XIII lieferten reichlich Krystalle, die sich als ein Gemisch von Acetylentetracarbonsäureester (Schmp. 76°) und Dicarbintetracarbonsäureester (Schmp. 56°) erwiesen. Letzterer Ester, der namentlich den Hauptbestandtheil der Fraction XIII ausmachte, dürfte wohl dadurch entstanden sein, dass der verwendete Brommalonester (s. oben) eine kleine Menge Dibrommalonester enthielt. Der sechsbasische Ester

[1]) Knoevenagel, diese Berichte 21, 1356; Conrad und Brückner, l. c. 24, 2997.

müsste in der letzten Fraction XIV enthalten sein. Der Analyse nach ist es nicht unmöglich, dass hier wirklich dieser Ester vorliegt:

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{32}O_{12}$.

Procente: C 52.94, H 6.72.

Gef. » » 52.20, » 6.68.

Jedenfalls aber, selbst angenommen, dieses Oel stellte den sechsbasischen Ester dar, ist die entstandene Menge eine äusserst geringe.

II. 11.5 g Natrium, 120 g Methylalkohol, 66 g Malonsäuredimethylester, 106 g Brommalonsäuredimethylester. Die Reaction war sofort neutral, nachdem das letzte Quantum Bromester zu der stets in lebhaftem Sieden bleibenden Reactionsmasse durch den Rückflusskühler hinzugefügt war. Nach dem Erkalten wurden die ausgeschiedenen Krystalle abgesogen (Methylalkoholfiltrat A), mit Aether zur Entfernung kleiner Oelmengen gewaschen (Aetherfiltrat B), dann gepresst und bis zum Verschwinden der Bromreaction mit Wasser gewaschen. Die Menge betrug nach dem Trocknen bei 100° 80 g: feine, kurze Prismen (Schmp. 109—119°).

(Eine Wiederholung des Versuches mit 23 g Natrium etc. lieferte 190 g solcher Krystalle.)

Aus dem Methylalkoholfiltrat A wurde neben Bromnatrium 2.5 g Prismen (Schmp. 112—120°) und ein Oel gewonnen, welches nach Brommalonester roch. Aus dem Waschäther B wurden Krystalle erhalten, die durch Waschen mit kaltem Alkohol ihre anfangs röthliche Farbe verloren: 1.5 g (Schmp. 100—110°). Die öligen Mutterlaugen von A und B wurden vereinigt. Sie lieferten bei der Rectification an der Luft: Malonsäuredimethylester (Hauptfraction 170—180° oder 180—190°) und einen krystallinischen Rückstand: 2.6 g (Schmp. 115°). Die sämmtlichen krystallinisch erhaltenen Antheile (87.1 g) erwiesen sich als ein Gemisch, welches durch fractionirte Krystallisation nur sehr mühsam, durch fractionirte Destillation im Vacuum verhältnissmässig leicht getrennt werden konnte. Unter 26 mm Druck ging $^1/_3$ zwischen 190—200°, $^2/_3$ zwischen 250—255° über. Die Zwischenfractionen waren verhältnissmässig sehr gering. Die niedrig siedende Fraction erstarrte zu Nadeln, die nach dem Umkrystallisiren aus Methylalkohol bei 125—130° schmolzen. Dieser Körper lieferte bei der Verseifung mit Salzsäure Bernsteinsäure, musste demnach der Hauptmenge nach aus dem Acetylen-(Aethan-)tetracarbonsäuretetramethylester bestehen:

$$(CH_3O\,.\,CO)_2CH\,.\,CH(CO\,.\,OCH_3)_2 + 4\,H_2O = 4\,CH_3OH + 2\,CO_2 + HO\,.\,CO\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,CO\,.\,OH.$$

Diesen Ester hat E. Buchner[1]) als Nebenproduct bei Malonsäureestersynthesen isolirt.

[1]) Diese Berichte 25, 1157; Ann. d. Chem. 284, 223.

Seine Darstellung auf dem folgenden Weg:

$$2(CH_3O \cdot CO)_2 : CH \cdot Na + 2J = 2NaJ + (CH_3O \cdot CO)_2 : CH \cdot CH : (CO \cdot OCH_3)_2$$

erfolgt glatt wie die früher[1]) beim Aethylester beschriebene Umsetzung. Der Schmelzpunkt des so gewonnenen Präparates lag nach einmaligem Umkrystallisiren aus Methylalkohol bei 136°. Aus 26 g Malonester: 21 g farbloser Krystalle. Es genügt, wenn die Temperatur bei der Darstellung unter 20° gehalten wird. Man kann das Jod in festem Zustand portionenweise mit dem aus Natriummethylat und Malonsäuredimethylester sich abscheidenden Krystallbrei verreiben.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{14}O_8$.

Procente: C 45.80, H 5.34.

Gef. » » 45.71, » 5.13.

Bei dieser Reaction bildet sich der sechsbasische Ester nicht.

Die oben erwähnte Fraction 250—255° (b = 26 mm) erstarrte rasch in der Vorlage. Sie stellt den gesuchten sechsbasischen Ester dar. Derselbe schmilzt gleichfalls im reinen Zustand bei 136°.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{20}O_{12}$.

Procente: C 45.84, H 5.02.

Gef. » » 45.85, » 5.05.

Das Gemisch aus dem vier- und sechsbasischen Ester schmilzt nach den oben mitgetheilten Beobachtungen niedriger. Dass hier wirklich ein neuer Körper vorlag, wurde durch die Verseifung mit Salzsäure nachgewiesen. Es entstand entsprechend der Gleichung:

$$(CH_3O \cdot CO)_2HC \cdot \underset{\displaystyle CO \cdot O \cdot CH_3}{\overset{\displaystyle CO \cdot OCH_3}{C}} \!\!-\!\!-\!\!-\

kettung zulassen, während die Aethylgruppen in den gleichen Positionen hindernd auf die Verkettung wirken. Ich bin dem beschriebenen sechsbasischen Ester auch bei anderen Reactionen als Nebenproduct begegnet, wie ich demnächst mittheilen werde, und halte es nicht für unmöglich, dass auch die von N. Zelinsky und A. Porchunow[1]) bei der Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf Natriummalonsäurediäthylester gewonnene Verbindung

$$HO\,.\,C\,[CH(COOCH_3)_2]_3$$

mit dem oben formulirten Ester identisch ist. Die Verseifung allein kann hier entscheiden, da die empirische Zusammensetzung, der Schmelzpunkt und die Löslichkeitsverhältnisse übereinstimmen.

---

230. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen. VIII. Kuppelung von Malonsäuredimethylestern mittels doppelter Bindung.

[Mittheilung aus dem Chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]
(Eingegangen am 27. April.)

Der Dicarbintetracarbonsäuretetramethylester I. (Butendisäure-2.3-dimethylsäuretetramethylester):

I. $CH_3\,.\,O\,.\,CO\,.\,\overset{\cdot\cdot}{C}\,.\,CO\,.\,O\,.\,CH_3$
$CH_3\,.\,O\,.\,CO\,.\,\overset{\cdot\cdot}{C}\,.\,CO\,.\,O\,.\,CH_3$

II. $CH_3\,.\,CH_2\,.\,O\,.\,CO\,.\,\overset{\cdot\cdot}{C}\,.\,CO\,.\,O\,.\,CH_2\,.\,CH_3$
$CH_3\,.\,CH_2\,.\,O\,.\,CO\,.\,\overset{\cdot\cdot}{C}\,.\,CO\,.\,O\,.\,CH_2\,.\,CH_3$

ist bis jetzt noch nicht bekannt. Nach den in der vorstehenden Abhandlung mitgetheilten Beobachtungen schien es nicht unmöglich, dass bei Reactionen, die seither zu dem Tetraäthylester II geführt hatten, ein anderer Verlauf eintreten würde, wenn man dieselben auf den Methylester überträgt. Nachdem es sich gezeigt hatte, dass Methylgruppen bei Collisionen in kritischen Positionen weniger hindernd auf die Verkettung wirkten, als Aethylgruppen, konnte man daran denken, dass statt des ungesättigten Gebildes I unter Umständen durch nochmalige Addition nascenten Malonesters sich das gesättigte Derivat: der sechsbasische Ester III bilden würde:

III. $CH_3\,.\,O\,.\,CO\,.\,\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{C}}\,.\,CO\,.\,O\,.\,CH_3$
$CH_3\,.\,O\,.\,CO\,.\,\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{C}}\,.\,CO\,.\,O\,.\,CH_3$
$CH_3\,.\,O\,.\,CO\,.\,\overset{\cdot\cdot}{C}\,.\,CO\,.\,O\,.\,CH_3$

$= CH_3\,.\,O\,.\,CO\,.\,\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{C}}\,.\,CO\,.\,O\,.\,CH_3$
$CH_3\,.\,O\,.\,CO\,.\,\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{C}}\,.\,CO\,.\,O\,.\,CH_3$

---

[1]) Diese Berichte 28, 2946.

Unter welchen Umständen diese Voraussicht eintraf, zeigen die folgenden Versuche. Entsprechend der beim Aethylester von M. Conrad und M. Guthzeit[1]) bewirkten Umsetzung:

$$2\begin{array}{l} R.O.\dot{C}O \\ \quad\;\; \dot{C}<^{H}_{Br} \\ R.O.\dot{C}O \end{array} + 2NaOR = 2NaBr + 2HOR + \begin{array}{c} R.O.\dot{C}O\;\dot{C}O.O.R \\ \dot{C}=\dot{C} \\ R.O.\dot{C}O\;\dot{C}O.O.R \end{array}$$

wurden 23 g Natrium in 230 g Methylalkohol gelöst und mit 210 g Brommalonsäuredimethylester versetzt. Die Masse reagirte sofort neutral. Es wurden beim üblichen Aufarbeiten 49 g farblose Krystalle erhalten, die, mit Aether gewaschen und aus Methylalkohol umkrystallisirt, zwischen 115—130° schmolzen. Das daneben resultirende Oel wurde bei 10 mm Druck rectificirt:

—120° : 2.2 g	150—160° : 1.3 g	190—200° : 3.5 g
120—130° : 13.0 »	160—170° : 2.8 »	200—210° : 3.3 »
130—140° : 17.3 »	170—180° : 2.3 »	210—220° : 2.1 »
140—150° : 5.6 »	180—190° : 3.5 »	Rückstand : 2.5 »

Schon die relativ grosse Menge von Nebenfractionen deutete darauf hin, dass der Process nicht glatt verlaufen war. Da die Versuche, die erhaltenen Krystalle durch Umkrystallisiren zu constantem Schmelzpunkt zu bringen, keinen guten Erfolg hatten, wurde das Rohproduct analysirt und verseift.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{14}O_8$; $C_{10}H_{12}O_8$; $C_{15}H_{20}O_{12}$.
Procente: C 45.80, 46.15, 45.84, H 5.34, 4.62, 5.02.
Gef. » » 45.85, 45.62, » 5.16, 5.06.

Schon die Analysenresultate sprechen nicht für das Vorhandensein des ungesättigten Esters, $C_{10}H_{12}O_8$. Bei der Verseifung mittels Salzsäure gaben 30 g des krystallinischen Esters 8 g einer farblosen Säure, die bei 158° schmolz und nach ihren Eigenschaften sich als Tricarballylsäure erwies. Mein College, Hr. Prof. Dr. Walden hatte die Freundlichkeit dieses auch durch die Bestimmung des elektrischen Leitvermögens zu bestätigen.

Analyse: Ber. für $C_6H_8O_6$.
Procente: C 40.91, H 4.55.
Gef. » » 40.60, » 4.62.

In dem krystallinischen Estergemisch lag mithin hauptsächlich der oben sub III formulirte Pentandisäure 2, 3, 3, 4 tetramethylsäurehexamethylester vor, denn nur dieser, durch Verkettung dreier Malonesterreste entstanden, konnte die Tricarballylsäure geben. Der erwartete ungesättigte vierbasische Ester (s. oben Formel I) musste auch entstanden sein, da die Verseifung der Fractionen 150—220°, welche aus Oel und Krystallen bestanden, ein Säuregemisch lieferte,

[1]) Ann. d. Chem. 214, 76.

in welchem Fumarsäure in sehr geringer, Maleïnsäure (Schmp. 130°) in etwas grösserer Menge enthalten war.

Die Bildung des sechsbasischen Esters ist nicht in einer Gleichung darstellbar. Es kommt wohl zunächst folgende Verkettung in Betracht:

$$\begin{array}{l} R.O.CO.\dot{C}H.CO.O.R \\ R.O.CO.\dot{C}(Br)(\overset{+}{N}a).CO.O.R \\ R.O.CO.\dot{C}(Br)(\overset{+}{N}a).CO.O.R \end{array} = 2\,NaBr + \begin{array}{l} R.O.CO.\dot{C}H.CO.O.R \\ R.O.CO.\dot{C}H.CO.O.R \\ R.O.CO.\dot{C}H.CO.O.R \end{array}$$

Das letztere Gebilde muss dann das Bromatom gegen Wasserstoff eintauschen. Der Wasserstoff kann aber nur dem Monobrommalonester entstammen. Wahrscheinlich vollzieht sich unter der Mitwirkung des Natriummethylates folgender Process:

$$\dot{C}.Br + H.\dot{C}(CO.OCH_3)_2.Br + 2\,NaOCH_3 = 2\,NaBr + \dot{C}.H + CH_3.O.\dot{C}(CO.O.CH_3)_3$$

Der Tetramethyläther der Mesoxalsäure siedet, wie ich später zeigen werde, zwischen 215—220°. Nach folgender Fractionstabelle des Vorlaufes, welche die aus der oben erwähnten Vacuumdestillation bei der Rectification an der Luft erhaltenen Antheile zeigt, ist in der That der Siedepunkt und der Bromgehalt des Ausgangsmaterials: Monobrommalonsäuredimethylester (Br 37.91 pCt.) heruntergedrückt:

—200°: 1.5 g	220—225°: 6.0 g	
200—205°: 0.7 »	225—230°: 5.6 »	(Br = 17.68 pCt.)
205—210°: 1.2 »	230—235°: 6.0 »	(» = 21.07 »
210—215°: 2.5 »	235—240°: 3.4 »	
215—220°: 3.7 »	240—245°: 3.7 »	

Der beschriebene Weg erwies sich mithin als ungeeignet zur Darstellung des Dicarbintetracarbonsäuremethylesters, da als Hauptproduct der sechsbasische Ester auftrat.

Im reinen Zustand wurde der ungesättigte Ester gewonnen, als nach der Gleichung

$$\begin{array}{l} CH_3O.CO \\ CH_3O.CO.\dot{C}.H \\ CH_3O.CO.\dot{C}.H \\ CH_3O.CO \end{array} + \begin{array}{l} Br \\ \vdots \\ Br \end{array} = 2\,BrH + \begin{array}{l} CH_3O.CO \\ CH_3O.CO.\dot{C} \\ CH_3O.CO.\dot{C} \\ CH_3O.CO \end{array}$$

26 g des in der vorigen Abhandlung beschriebenen Acetylentetracarbonsäureesters (Schmp. 136°) mit 16 g Brom im Kolben auf 190° erhitzt wurden. Die Reactionsmasse wurde zuerst im Vacuum (starke Zersetzung in Folge Bildung von Nebenproducten), dann an der Luft rectificirt. Aus der übergegangenen Flüssigkeit schieden sich auf Aetherzusatz glänzende Blättchen ab, die sich aus Ligroïn, Aether oder Methylalkohol umkrystallisiren liessen. Die Verbindung stellt, aus letzterem Lösungsmittel krystallisirt, feine, 1—2 cm lange, gleichmässig dicke Nadeln vom Schmp. 121° dar.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{12}O_8$.

Procente: C 46.15, H 4.62.

Gef. » » 45.69, » 4.67.

Auch nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_3O.CO \\ CH_3O.CO.\dot{C}.Na \\ CH_3O.CO.\dot{C}.Na \\ CH_3O.CO \end{array} + \begin{array}{l} J \\ \vdots \\ J \end{array} = 2\,NaJ + \begin{array}{l} CH_3O.CO \\ CH_3O.CO.\dot{C} \\ CH_3O.CO.\dot{C} \\ CH_3O.CO \end{array}$$

konnte derselbe Ester erhalten werden.

26 g Acetylentetracarbonsäuremethylester, der bei der Verseifung Bernsteinsäure gegeben hatte (s. d. vorstehende Abhandlung), wurden mit einer abgekühlten Lösung von 4.6 g Natrium in 46 g Methylalkohol versetzt und mit 25.4 g Jod unter Kühlung portionenweise verrieben. Nach dem Waschen mit Natriumthiosulfatlösung wurden die abgeschiedenen Krystalle an der Luft rectificirt. Dabei trat zwar starke Zersetzung ein, aber die Fraction 280—305° (Sdp. 297°) lieferte beim Krystallisiren aus Aethylalkohol fünf Fractionen, die sich nach Schmelzpunkt (121°) und Aussehen identisch erwiesen. Die Verseifung (4 g) mittels Salzsäure führte zu einer in Wasser löslichen Säure (2 g), die im Vacuum (b = 20 mm) Gas abgab. Der Rückstand konnte in Fumarsäure und in Maleïnsäureanhydrid (Schmp. 60°) zerlegt werden.

Entsprechend der Gleichung[1]):

$$2\ \begin{array}{l} R.O.CO \\ \dot{C}Na_2 \\ R.O.CO \end{array} + 2\,J_2 = 4\,NaJ + \begin{array}{l} RO.COCO.OR \\ \dot{C}:\dot{C} \\ RO.COCO.OR \end{array}$$

[1]) C. A. Bischoff und C. Rach, diese Berichte 17, 2781.

wurden ferner verwendet: 9.2 g Natrium, 92 g Methylalkohol. Die Lösung wurde in einem Blechgefäss auf 10° abgekühlt, dann mit 26 g Malonsäuredimethylester, der im doppelten Volum absoluten Aethers gelöst war, versetzt. Unter fortwährendem Kühlen von aussen mit Eis wurden sodann 50 g Jod in Aether suspendirt partieenweise eingetragen und dabei kräftig gerührt. Die Temperatur wurde unter 20° gehalten. Als Braunfärbung eintrat, war die alkalische Reaction gegen Phenolphtaleïn noch nicht verschwunden. Es wurde daher unbekümmert um die Färbung der ganze Rest der Jodmenge zugesetzt. Sodann wurde der Aether aus dem Wasserbad abdestillirt und die hinterbleibende methylalkoholische Lösung nach dem Erkalten mit einer concentrirten Natriumthiosulfatlösung entfärbt. Durch Wasserzusatz wurde der in der Lösung enthaltene Ester krystallinisch und farblos gefällt. Es empfiehlt sich, nicht auf einmal zu viel Wasser zuzusetzen, da sonst geringe Oelausscheidungen die krystallinischen Antheile verschmieren. Die Ausbeute an trockenen Krystallen betrug 15—16 g entsprechend 58—61 pCt. der theoretisch berechneten Menge. Aus der wässrigen Lösung schieden sich beim Einengen noch 4 g Krystalle ab, so dass die Gesammtausbeute 74 pCt. beträgt. Trotz mehrfacher Wiederholung des Versuches gelang es nicht, sofort zu einem einheitlichen Körper zu kommen. Der Schmelzpunkt der Krystalle war nicht in enge Grenzen zu bekommen: Das Meiste schmolz zwischen 110—115°, feine Nädelchen aber blieben bis 130° ungeschmolzen in der Hauptmenge suspendirt. Bei der Aethylesterverbindung entsteht bekanntlich neben dem ungesättigten Ester (Schmp. 56°) eine kleine Menge des gesättigten (Schmp. 76°). Offenbar lag hier das Verhältniss ähnlich. Während aber die Aethylverbindungen eine sehr grosse Tendenz zeigen, charakteristische wohlausgebildete Krystalle zu liefern, die leicht von einander durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol getrennt werden können, liegen die Krystallisations- und Löslichkeitsverhältnisse in der Methylestergruppe unbequemer. Nach verschiedentlichen Versuchen gelang es, aus gesättigter Benzollösung durch Aetherzusatz verschiedene Krystallfractionen zu isoliren: 1) Schmp. gegen 130°; 2) ebenso; 3) Schmp. 118—130°; 4) Schmp. ca. 115°; 5) Schmp. 121°; 6) Schmp. 105—120°. — Die 5. Fraction erwies sich als einheitlich, sie stellte längliche vierseitige Prismen dar. Dieselben mit dem gleichen Schmelzpunkt konnten aus der 4. Fraction durch Waschen mit kaltem Benzol erhalten werden, ein Verfahren, welches bei der 6. Fraction keinen Erfolg hatte. Der Dicarbintetracarbonsäuretetramethylester wurde auch in gut ausgebildeten Prismen vom Schmp. 121° erhalten, als seine Lösung in Methylalkohol mit Ligroïn überschichtet wurde.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{12}O_8$.

Procente: C 46.15, H 4.62.

Gef. » » 45.86, » 4.76.

Da der Ester hier nur in geringer Menge entstanden war, wurden zur Aufklärung der das Hauptproduct darstellenden Beimengung 10 g des Gemisches mit Salzsäure verseift und hierbei 4.4 g Tricarballylsäure gewonnen, welche nach dem Kochen mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.4 bei 157° schmolz. Ihre Isolirung beweist, dass der Process hauptsächlich unter Verkettung dreier Malonesterreste verlaufen war:

$$2\ \begin{matrix} CH_3O.CO \\ H.CNa \\ CH_3O.CO \end{matrix} + 2J_2 + Na.C.Na \begin{matrix} \\ \\ CO.OCH_3 \end{matrix} = 4\,NaJ + \begin{matrix} OCH_3 \\ CH_3O.CO\,CO\,CO.OCH_3 \\ H.C.C.CH \\ CH_3O.CO\,CO\,CO.OCH_3 \\ OCH_3 \end{matrix}$$

Die letzte Reaction, welche noch zu studiren war, nämlich die Umsetzung von Chlormalonsäuredimethylester mit Natriummethylat, verlief wesentlich anders als die Eingangs beschriebene Umsetzung des Brommalonsäuredimethylesters. Der Chlor reagirt hier viel träger und es tritt in hohem Grade Verseifung ein.

90 g (Ber. 85 g) Chlormalonsäuredimethylester (Sdp. 206—208° bei 772 mm; Cl: 23.74; 23.73 pCt. statt 21.32), 11.5 g Natrium in 115 g Methylalkohol gelöst, reagirte erst nach sechsstündigem Kochen neutral. Der Anfangs entstandene dicke Brei hatte sich unter Gelbfärbung nach und nach wieder verflüssigt. Nach dem Scheiden mit Wasser und dem Ausäthern resultirte nur 1 g Krystalle. Wäre die Reaction analog wie beim Bromester verlaufen, so hätten 24.5 g Krystalle isolirt werden müssen. Ferner fanden sich 22.5 g Oel (Ber. 72 g Verkettungsproduct). Dass der Verlust in der That auf Verseifung zurückgeführt werden muss, geht daraus hervor, dass statt 30 g Salz (NaCl) 44 g erhalten wurden, als die wässrige Lösung eingedampft wurde. Falls es überhaupt hier zur Verkettung dreier Malonesterreste gekommen war, musste der diesem Process entsprechende sechsbasische Ester während der Dauer der Einwirkung verseift worden sein, denn unter den Fractionen fand er sich nicht.

Destillation bei 20 mm: Verwendet 22.5 g; Summa der Antheile 21.9 g.

—120°: 2.8 g	180—200°: 1.1 g
120—140°: 6.4 »	200—220°: 1.5 »
140—160°: 3.5 »	220—240°: 2.9 »
160—180°: 1.2 »	Rückstand: 2.5 »

Die Destillation der ersten drei Fractionen, welche in der Kälte flüssig geblieben waren, ergab an der Luft folgende Zersplitterung:

—210°: 1.2 g	220—225°: 1.4 g	235—240°: 0.7 g
210—215°: 1.2 »	225—230°: 1.7 »	240—245°: 0.5 »
215—220°: 1.6 »	230—235°: 0.7 »	

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass in der Fraction 215—220° der oben erwähnte und später noch öfter als Zersetzungsproduct der Chlorester aufgefundene Mesoxalsäuretetramethyläther erhalten war.

Die obigen Vacuumfractionen von 180° erstarrten und stellten Estergemische dar, die zwischen 105—120° schmolzen. Da die Verseifung derselben mit Salzsäure Fumarsäure und Bernsteinsäure (vorwiegend) lieferte, so müssen bei dieser Verkettungsreaction die folgenden Ester entstanden sein:

Acetylentetracarbonsäureester:

$$2\ \begin{matrix} CH_3O.CO \\ H.C \\ CH_3O.CO \end{matrix}Cl + 2\,Na.OCH_3 + Cl.\begin{matrix} CO.O.CH_3 \\ C \\ CO.O.CH_3 \end{matrix}Na = 3\,NaCl$$

$$+ \begin{matrix} CH_3O.CO & CO.OCH_3 \\ H.C & C.H \\ CH_3O.CO & CO.OCH_3 \end{matrix} + \begin{matrix} CO.OCH_3 \\ C.OCH_3 \\ CO.OCH_3 \end{matrix}\ [?]$$

Dicarbintetracarbonsäureester:

$$2\ \begin{matrix} CH_3O.CO \\ H.C \\ CH_3O.CO \end{matrix}Cl + 2\,NaOCH_3 = 2\,NaCl + 2\,CH_3OH + \begin{matrix} CH_3O.CO & CO.OCH_3 \\ C & C \\ CH_3O.CO & CO.OCH_3 \end{matrix}$$

Aehnliche Unterschiede im Verhalten analoger Chlor- und Bromsubstitute, wie sie hier geschildert wurden, werde ich später bei den Umsetzungen der Alkylmalonsäureester noch mittheilen.

---

231. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen. IX. Kuppelung von Malonsäurediäthylester mittels doppelter Bindung.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]
(Eingegangen am 27. April.)

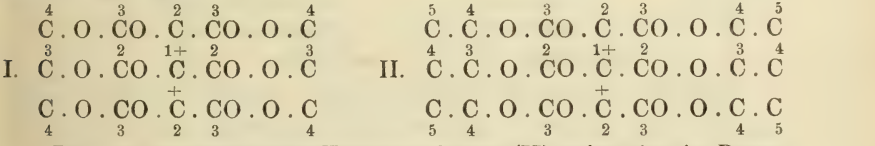
Die folgenden Versuche wurden unternommen, um zu erfahren, ob auch in der Aethylreihe statt des erwarteten normalen Verkettungsproductes oder neben demselben:

$$2\,(C_2H_5O.CO)_2CHCl + 2\,NaOC_2H_5$$
$$= 2\,NaCl + 2\,C_2H_6O + (C_2H_5OCO)_2 : C : C : (COOC_2H_5)_2$$

der sechsbasische Ester:

$$(C_2H_5OCO)_2 : CH . \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ C \\ COOC_2H_5 \end{matrix} . CH : (COOC_2H_5)_2$$

auftritt, oder ob diese weitere Verkettung nur von den Methoxylgruppen gestattet wird, wie dies aus der vorhergehenden Abhandlung ersichtlich ist. Ferner galt es die Frage zu entscheiden, ob der Unterschied, welcher sich in Bezug auf diese Reaction in der Methylesterreihe zwischen Chlor- und Bromderivat gezeigt hatte, auch bei den Aethylestern wiederkehre. Es war nämlich nach meiner dynamischen Hypothese nicht unwahrscheinlich, dass der »räumliche Factor« bei der Combination von sechs Aethylgruppen bereits der ausschlaggebende sein würde, mithin die sonst wohl beobachtbare günstigere Wirkung des Bromderivates gegenüber dem Chlorderivate paralysiren würde, so dass nur die Verkuppelung zweier Malonsäurediäthylester durch doppelte Bindung im Sinne der obigen Gleichung als Verkettungsvorgang in Betracht käme. Diese Voraussicht wurde bestätigt. Wir haben hier also zum ersten Male den grossen Unterschied in der »Fernwirkung« solcher Reste, welche durch Sauerstoff mit den an der Verkettungsstelle liegenden Molekularbestandtheilen verknüpft sind. Besondere Annahmen über die »Valenzwinkel des Sauerstoffatoms« können zur Zeit noch nicht gemacht werden. Nehmen wir daher vorläufig an, die Einschiebung von Sauerstoffatomen ändere die Winkelverhältnisse einer Kohlenstoffkette nicht, schaffe also keine neuen Winkelscheitel, so können wir die bisher durchgeführte Bezifferung der zu vergleichenden Gebilde auch hier anwenden, indem wir die Sauerstoffatome bei der Bezifferung auslassen.



Der nicht entstehende Hexaäthylester (II) zeigt also in Bezug auf die Verkettungsstellen (+) gegenüber dem sich leicht bildenden Hexamethylester (I) in der That mehrfache Besetzung der sonst als »kritisch« erkannten Positionen 1 und 5, und damit ist der Einklang des Thatsachenbefundes mit der dynamischen Hypothese veranschaulicht. Auch das Schema I zeigt Collisionen, denn verschiedene mit 3 bezeichnete Kohlenstoffatome z. B. stehen unter sich in den Positionen 1—5. Dementsprechend vermag der Chlorester weder in der Methyl- noch in der Aethylreihe die Verkettungswiderstände zu überwinden, wohl aber der Bromester: dieser jedoch nur in der Methylcombination.

A. Chlormalonsäurediäthylester und Natriumäthylat.

M. Conrad und M. Guthzeit[1]), welche die der obigen Gleichung entsprechende Reaction zuerst studirt haben, geben an, dass neben

[1]) Ann. d. Chem. **214**, 76.

dem Dicarbintetracarbonsäureester (Schmp. 56°) beträchtliche Oelmengen auftreten, und dass es ihnen nicht gelungen sei, die Bedingungen einer möglichst ergiebigen und sicheren Ausbeute an krystallinischem Ester zu ermitteln. Die Quantität des rohen Oeles betrug nach ihren Erfahrungen manchmal 60 pCt. der theoretischen Menge, oft aber bedeutend weniger. Ob in diesem Oel der sechsbasische Ester enthalten sei, konnte durch Destillation und Verseifung aufgeklärt werden.

100 g Chlormalonsäurediäthylester (Sdp. 220—223°) wurden zu einer noch heissen Lösung von 11.5 g Natrium in 115 g Aethylalkohol gebracht. Unter Bildung einer gelben Verbindung reagirte die Masse nach vierstündigem Kochen am Kühler neutral. Nach dem Scheiden mit Wasser, Ausäthern, Trocknen des Aethers mit Chlorcalcium und Abdestilliren des Aethers hinterblieben 77 g Oel (ber. 82 g), mithin 94 pCt. der theoretischen Menge. Die Verseifung war also in sehr untergeordnetem Betrage eingetreten, so dass sich hier wieder ein neuer Unterschied gegenüber dem am Schlusse der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Verhalten des Chlormalonsäuredimethylesters zeigte, wie ich denn überhaupt die Beobachtung gemacht habe, dass alle von mir untersuchten Methylester sich weit leichter als die Aethylester verseiften und zwar auch bei der Verwendung von Salzsäure.

Das Oel liess sich bei 20 mm Druck in folgende Fractionen zerlegen:

—100°:	9.6 g	200—235°:	24.6 g
100—150°:	14.6 »	Rückstand:	6.0 »
150—200°:	15.9 »	Verlust:	6.3 »

Bis 235° trat starke Zersetzung auf. Aus der Rectification der beiden ersten Fractionen an der Luft ging hervor, dass der Chlormalonester fast vollständig in Reaction getreten war:

—130°:	2.0 g	170—180°:	0.2 g	220—230°:	3.2 g
130—140°:	2.0 »	180—190°:	0.2 »	230—240°:	3.5 »
140—150°:	1.8 »	190—200°:	0.5 »	240—250°:	1.6 »
150—160°:	0.6 »	200—210°:	1.0 »	Rückstand:	1.5 »
160—170°:	0.5 »	210—220°:	1.6 »		

Aus den im Vacuum zwischen 150—235° übergegangenen Antheilen hatten sich in der Kälte 11 g Krystalle abgeschieden. Die öligen Filtrate ergaben bei der Rectification bei 20 mm folgendes Bild:

—120°:	2.0 g	160—170°:	1.3 g	200—210°:	1.6 g
120—130°:	3.0 »	170—180°:	1.1 »	210—220°:	4.0 »
130—140°:	2.1 »	180—190°:	0.8 »	220—230°:	2.4 »
140—150°:	3.1 »	190—200°:	1.2 »	230—240°:	2.6 »
150—160°:	1.8 »			Rückstand:	1.0 »

Die im Eisschrank aus den einzelnen Fractionen abgeschiedenen Krystalle erwiesen sich ebenso wie die zuvor erwähnten als ein Ge-

misch von Dicarbintetracarbonsäureester und Acetylentetracarbonsäureester (letzterer in geringer Menge).

Schliesslich wurden die drei höchst siedenden Fractionen mit Salzsäure verseift. Da hierbei Tricarballylsäure nicht isolirbar war, so dürfte auch der sechsbasische Ester nicht entstanden sein. Die Zwischenfractionen aber müssen wohl nach den sonstigen Erfahrungen als äthoxylirte Verbindungen angesehen werden. Die Verkettungen entsprechen den beim Chlormalonsäuredimethylester am Schlusse der vorhergehenden Abhandlung formulirten.

B. Brommalonsäurediäthylester und Natriumäthylat.

Verwendet 120 g Ester (Sdp. 238° bei 770 mm), 11.5 g Natrium, 115 g Aethylalkohol. Nach stürmischer Reaction reagirte die Masse sofort neutral. Die Aufarbeitung geschah wie sub A.

Destillation des Rohöls bei 20 mm:

—100°:	2.4 g
100—150°:	13.6 »
150—200°:	30.9 »
200—270°:	34.7 »
Summa	81.6 g

Zuletzt war in Folge von Zersetzung der Druck gestiegen.

Die Rectification der von den sich absetzenden Krystallen (5 g Schmp. 57°: Dicarbintetracarbonsäureester) getrennten Oele gab bei 20 mm folgende Vertheilung:

—110°: 0.4 »	150—160°: 3.4 »	190—200°: 1.0 »
110—120°: 2.0 »	160—170°: 4.5 »	200—210°: 1.4 »
120—130°: 1.9 »	170—180°: 4.0 »	210—220°: 3.9 »
130—140°: 5.2 »	180—190°: 1.1 »	220—230°: 4.0 »
140—150°: 10.1 »		230—255°: 9.8 »

Aus den letzten drei Fractionen schieden sich nur 2.7 g des ungesättigten vierbasischen Esters aus. Die ölige Mutterlauge lieferte bei der sehr langsam erfolgenden Verseifung mit Salzsäure lediglich Fumarsäure und keine Tricarballylsäure: es war mithin der sechsbasische Ester nicht entstanden. Die Rectification der ersten 7 Fractionen an der Luft (b = 765 mm) ergab bromhaltige Oele:

225—230°: 2.1 g	245—250°: 3.7 g
230—235°: 2.0 »	250—255°: 3.5 »
235—240°: 2.3 »	255—260°: 0.5 »
240—245°: 5.1 »	Rückstand: 0.8 »

Neben unangegriffenem Brommalonester dürften daher auch hier äthoxylirte Verbindungen entstanden sein.

Es fiel mir nun auf, dass der bei dieser Reaction entstandene Dicarbintetracarbonsäureester fast garnicht durch Acetylentetracarbonsäureester verunreinigt war, und ich bemühte mich, ein Mittel ausfindig

zu machen, um die Anwesenheit dieser beiden Ester neben einander und namentlich in Combination mit öligen Estern nachweisen zu können.

Es lag nahe, zunächst die Phenylhydrazide zu benutzen, zumal S. Ruhemann[1]) schon den Dicarbintetracarbonsäureester mit diesem Agens behandelt hatte und das Phenylhydrazid als eine bei 255° sich zersetzende schwer lösliche Verbindung beschrieb. Ich kann nun mittheilen, dass sowohl aus dem Dicarbintetracarbonsäureester als aus dem Acetylentetracarbonsäureester dieselbe Verbindung entsteht:

$$(C_6H_5NH.NH.CO)_2 : CH.CH : (CONH.NHC_6H_5)_2.$$

Die gewonnenen Producte erwiesen sich im Zersetzungspunkt (269°), im Verhalten zu Lösungsmitteln (charakteristisch ist die Schwerlöslichkeit in heissem Aceton), ferner in der schon von S. Ruhemann angegebenen Farbenreaction gegenüber concentrirter Schwefelsäure (roth, erwärmt: blau) als identisch. Das Phenylhydrazin wirkt hier also auf den ungesättigten Ester gleichzeitig reducirend. Diese Annahme wird gestützt durch die Beobachtung, dass reiner Dicarbintetracarbonsäurester (12 g), mit Phenylhydrazin (6 g) behandelt, ausser dem Hydrazid, bei der Aufarbeitung der Mutterlaugen den gesättigten Acetylentetracarbonsäureester (Schmp. 76°) selbst gab.

Bei den in den vorstehenden drei Abhandlungen mitgetheilten Versuchen erfreute ich mich wieder der werthvollen Hülfe des Hrn. Dr. H. Tryller.

Im Anschluss an diese Beobachtungen will ich noch in Kürze berichten über die

Dicarbintetracarbon- = Butendisäuredimethylsäure,

$$\begin{array}{l} HO.CO.\overset{\cdot\cdot}{C}.CO.OH \\ HO.CO.\overset{\cdot\cdot}{C}.CO.OH \end{array}$$

welche Hr. M. Siemaszko in meinem Laboratorium dargestellt und näher studirt hat. Mich interessirte hierbei insbesondere die Frage, wie sich diese Säure beim Erhitzen verhalten würde: als disubstituirte Maleïnsäure konnte sie ein Anhydrid liefern:

$$O<\begin{array}{c} CO.\overset{\cdot\cdot}{C}.CO \\ CO.\overset{\cdot\cdot}{C}.CO \end{array}>O = C_6O_6,$$

als Derivat der Malonsäure aber Kohlensäure abspalten.

Die Säure wurde gewonnen aus dem von M. Conrad und M. Guthzeit[2]) beschriebenen Verseifungsproduct des Dicarbintetracarbonsäureesters, welchem eine der drei Formeln

[1]) Diese Berichte 26, 2357. [2]) Ann. d. Chem. 214, 79.

$$\begin{array}{lll} KO.CO.\underset{\cdot\cdot}{C}.COOH & KO.CO.\underset{\cdot\cdot}{C}.COOH & KO.CO.\underset{\cdot\cdot}{C}.COOK \\ KO.CO.\underset{\cdot\cdot}{C}.COOH & HO.CO.\underset{\cdot\cdot}{C}.COOK & HO.CO.\underset{\cdot\cdot}{C}.COOH \\ \text{cis} & \text{trans} & \end{array}$$

zukommen muss. Die Krystalle erwiesen sich als einheitlich. Sie wurden in fein gepulvertem Zustand in Benzol suspendirt und unter kräftigem Schütteln mittels trocknem Chlorwasserstoff zersetzt. Sodann wurde der Chlorwasserstoff durch Kohlensäure verdrängt, das Benzol abfiltrirt, der aus Chlorkalium und der neuen Säure bestehende Rückstand mit etwas Benzol gewaschen, abgepresst, fein gepulvert und mit absolutem Aether ausgekocht. Beim Verdunsten des Aethers krystallisirten schneeweisse, kleine, längliche, schiefwinklige, vierseitige Tafeln. Die Ausbeute betrug 82 pCt. der aus dem Kaliumsalz berechneten Menge. Zur Analyse wurde die Substanz aus absolutem Aether umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_6H_4O_8$.
Procente: C 35.29, H 1.96.
Gef. » » 35.26, 35.23, » 2.40, 2.35.

Die Säure ist leicht löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Aceton, ferner in heissem Aether, schwerer löslich in Chloroform, Benzol und Ligroïn.

Aus Wasser krystallisirt sie in zu einer Kruste vereinigten längeren und kürzeren, vierseitigen, schiefwinkligen Prismen, welche, an der Luft zu constantem Gewicht getrocknet, Krystallwasser besitzen.

Analyse: Ber. für $C_6H_4O_8 + 1^1/_2 H_2O$.
Procente: C 31.17, H 3.03.
Gef. » » 31.09, 30.74, » 3.30, 3.25.

In dieser Beziehung erinnert daher diese Säure an die zweibasischen Fettsäuren, welche ausser dem Carboxylhydratwasserstoff keinen Wasserstoff enthalten:

$$\begin{array}{l} COOH \\ \cdot \\ COOH \end{array} + 2H_2O, \text{ Oxalsäure,}$$

$$\begin{array}{l} C.COOH \\ \cdots \\ C.COOH \end{array} + 2H_2O, \text{ Acetylendicarbonsäure,}$$

$$\begin{array}{l} C\vdots C.COOH \\ \cdot \\ C\vdots C.COOH \end{array} + H_2O, \text{ Diacetylendicarbonsäure.}$$

Auch die Salze enthalten Krystallwasser: Das von Conrad und Guthzeit analysirte Calciumsalz: $Ca_2C_6O_8 + 7H_2O$ verliert bei 120° 6 Molekeln Wasser. Während das von diesen Forschern beschriebene secundäre Kaliumsalz (s. oben) wasserfrei krystallisirt, bindet das bei der Verseifung zunächst entstehende neutrale Kaliumsalz, welches bei der Neutralisation der alkalischen Verseifungs-

masse mittels Essigsäure ausfiel und mit Alkohol gewaschen wurde, 2 Molekeln Wasser.

Analyse: Ber. für $K_4C_6O_8 + 2HO_2$.
Procente: H_2O 9.19.
Gef. bei 120° » » 9.18.

Analyse: Ber. für $K_4C_6O_8$.
Procente: K 43.82.
Gef. » » 43.49.

Dieses Salz stellt sechsseitige, regelmässig ausgebildete Tafeln dar, welche beim Erhitzen nicht explodiren, sondern lediglich verkohlen.

Das durch Fällung der Ammoniumsalzlösung der Säure mittels Zinksulfat gewonnene Zinksalz ist gleichfalls wasserhaltig. Nach dem Trocknen im Vacuum ergab sich beim Erhitzen auf 100° ein Gehalt von $4^1/_2$ Molekeln Wasser.

Analyse: Ber. für $Zn_2C_6O_8 + 4^1/_2H_2O$.
Procente: H_2O 19.70.
Gef. » » 19.76, 19.58, 19.72.

Das so erhaltene Salz ist nahezu wasserfrei, aber hygroskopisch.

Analyse: Ber. für $Zn_2C_6O_8$.
Procente: Zn 39.45, C 21.82.
Gef. » » 38.76, » 21.49. (H_2O = 0.86 pCt.)

Beim Liegen dieses Salzes an der Luft scheint 1 Mol. Wasser gebunden zu werden:

Analyse: Ber. für $Zn_2C_6O_8 + H_2O$.
Procente: Zn 37.35, C 20.69, H_2O 5.13.
Gef. » » 37.39, » 20.41, » 5.79.

Während die neutralen Salze gegen Wärme recht beständig sind, zersetzt sich das oben erwähnte secundäre Kaliumsalz schon von 150° an und zwar zunächst unter Abgabe von Kohlensäure und erst später unter Abspaltung von Wasser:

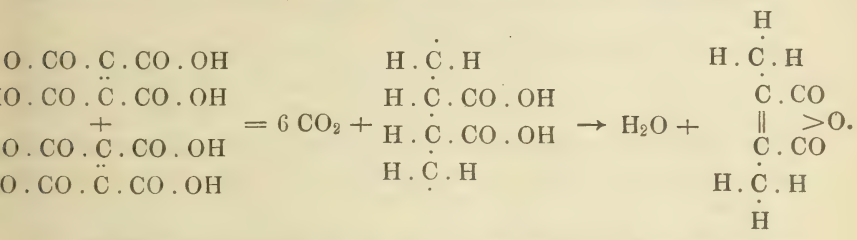
3.002 g gaben im Wasserstoffstrom erhitzt bei
200°: 0.1919 g CO_2 = 6.39 pCt.
260°: 0.3349 » » = 11.15 »
0.0132 » H_2O.
über 260°: 0.5185 » CO_2 = 17.27 »
0.0430 » H_2O.

Würde das Salz zwei Carboxyle verlieren, so hätten 31.43 pCt. Kohlensäure auftreten müssen.

Die freie Säure zersetzt sich im trocknen Zustande bei 163 bis 164° unter Gasentwicklung, und zwar tritt bei langsamem Erhitzen Fumarsäure auf:

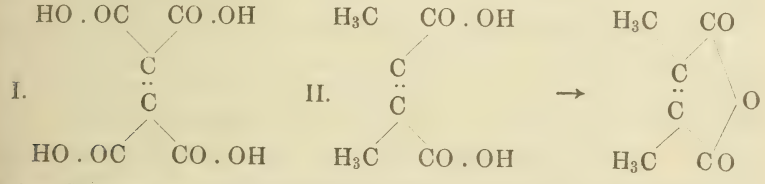
$$\begin{matrix} HO.CO.\dot{C}.COOH \\ HO.CO.\dot{C}.COOH \end{matrix} = CO_2 + \begin{matrix} H.\dot{C}.COOH \\ HO.CO.\dot{C}H \end{matrix} + CO_2$$

Beim raschen Erhitzen aber und namentlich beim Destilliren der Säure bildet sich neben dunklen, nicht flüchtigen Zersetzungsproducten Pyrocinchonsäure (Dimethylmaleïnsäureanhydrid):



Die Pyrocinchonsäure wurde mit der auf anderem Wege erhaltenen identificirt, u. A. durch die von Hrn. Dr. Doss freundlichst vorgenommene krystallographische Vergleichung.

Aus dem Mitgetheilten geht hervor, dass die neue Säure (I) im Gegensatz zu ihrem Spaltungsproduct, der hypothetischen Dimethylmaleïnsäure (II):



keine Neigung zur Anhydrisirung besitzt, sondern sogar noch Wasser bindet. Es ist nicht schwer, dies aus »räumlichen Verhältnissen« zu erklären, doch verzichte ich vorläufig auf die nähere Ausführung dieses Gedankens.

---

232. W. Marckwald: Ueber das Isopipecolin Ladenburg's.

(Eingegangen am 25. April.)

Es ist eine wenig dankbare Aufgabe, an den Schlüssen, zu denen andere auf Grund ihrer experimentellen Arbeiten gelangt sind, Kritik üben zu müssen, und insbesondere peinlich gegenüber einem Forscher von so wohlbegründetem Ruf und umfassendem wissenschaftlichen Verdienst wie Herr Ladenburg. Dass ich unter diesen Umständen sehr geneigt gewesen bin, zunächst den eigenen Ergebnissen zu misstrauen, und jeden Versuch und jeden Schluss aufs Sorgfältigste geprüft habe, bevor ich daraus auf einen Irrthum Ladenburg's schloss, ist selbstverständlich. Ich glaubte aber in meiner Abhandlung[1]) ein-

[1]) Diese Berichte 29, 43.

wandsfrei nachgewiesen zu haben, dass das sogenannte »Isopipecolin« nichts anderes als theilweise racemisirtes, actives Pipecolin ist. Zu meinem Bedauern ist es mir nicht gelungen, Herrn Ladenburg zu überzeugen. In einer Abhandlung[1]); »Ueber das Isopipecolin« stellt er eine experimentelle Widerlegung meiner Angaben in Aussicht, hält aber bereits von vornherein die Existenz des Isopipecolins entschieden aufrecht und zwar mit denselben Gründen, die ich bereits widerlegt zu haben glaubte. Ich bin dadurch genöthigt, noch einmal auf die Erörterung dieser Gründe einzugehen.

Der von Ladenburg geführte Beweis ist negativ. Er erhält bei der Destillation des salzsauren *d*-Pipecolins über Zinkstaub eine Base von verringertem Drehungsvermögen. Rührt die Abnahme des Drehungsvermögens von theilweiser Racemisirung her, enthält also die Base neben viel *d*- auch etwas *l*-Pipecolin, so — schliesst Ladenburg — muss bei der fractionirten Krystallisation des Bitartrats das *d*-Salz auskrystallisiren und das *l*-Salz, mit etwas *d*-Salz verunreinigt, als Syrup zurückbleiben. Es ist ihm nun weder gelungen reines *d*-Salz aus dem Salzgemenge abzuscheiden, noch in den Mutterlaugen den Syrup aufzufinden, obwohl die zu erwartende Menge desselben, wie sich aus der beobachteten Drehungsverminderung berechnen lässt, beträchtlich gewesen wäre. Aus diesen beiden negativen Ergebnissen schliesst Ladenburg, dass die Ursache der Drehungsverminderung nicht in einer theilweisen Racemisirung zu suchen sei. Dieselbe sei vielmehr auf eine theilweise Umlagerung des *d*-Piperolin's in ein schwächer actives, raumisomeres Isopipecolin zurückzuführen.

In diesen Schlussfolgerungen, die Ladenburg als »unwiderleglich« bezeichnet, stecken Irrthümer, die schon auf Grund von Ladenburg's eigenen Angaben und ohne Zuhülfenahme meiner abweichenden experimentellen Ergebnisse leicht nachzuweisen sind. In seiner ersten Publication über das active Pipecolin giebt Ladenburg[2]) an, dass er inactives Pipecolin ins Bitartrat verwandelt und den Syrup zur Krystallisation gebracht habe, wobei er nur theilweise erstarrte. Die Krystalle wurden »vielmals und sehr sorgfältig abgepresst« und lieferten dann eine Base vom Drehungsvermögen $\alpha_D = +18.42^0$, $[\alpha]_D = +21.44^0$. Diese Base, die Ladenburg damals für reines *d*-Pipecolin ansah, stellte, wie sich durch eine einfache Rechnung ergiebt, ein Gemenge von etwa 79 pCt. *d*- und 21 pCt. *l*-Pipecolin dar. Demnach enthielt das »vielmals und sehr sorgfältig abgepresste« Bitartrat noch mehr als 20 pCt. Syrup. Wenn diese damals von Ladenburg übersehen worden sind, so wird er nicht behaupten können, dass im Falle des Isopipecolins unter ganz analogen Verhältnissen 6 pCt. Syrup »unmöglich zu übersehen gewesen wären.« Uebrigens

[1]) Diese Berichte 29, 422.

[2]) Ann. d. Chem. 247, 64.

hat wohl schon Jeder häufig im Laboratorium die Erfahrung gemacht, dass anscheinend ganz feste, trockene Krystallkuchen sehr viel grössere Mengen von Mutterlauge einschliessen können. Darnach ist Ladenburg also nicht berechtigt, daraus, dass er die zu erwartenden 6 pCt. Syrup nicht aufgefunden hat, auf deren Abwesenheit zu schliessen.

Auf nicht viel sichererem Boden steht der andere Beweisgrund, den Ladenburg anführt. Es ist ihm nicht gelungen durch Umkrystallisiren des Bitartrats aus der über Zinkstaub destillirten Base reines *d*-Pipecolinsalz zu gewinnen, während dies leicht hätte gelingen müssen, wenn die Base nichts anderes als theilweise racemisirtes *d*-Pipecolin darstellte. Denn selbst aus inactivem Pipecolin, einem Gemenge also von gleichen Theilen *d*- und *l*-Base, könne nach seinen Versuchen »verhältnissmässig leicht« reines *d*-Pipecolinbitartrat gewonnen werden. Diese Schlussfolgerung Ladenburg's wäre richtig, wenn die Voraussetzung richtig wäre. Es ist aber leicht aus den früheren Abhandlungen Ladenburg's nachzuweisen, dass er thatsächlich nicht im Stande gewesen ist, aus dem Gemenge von *d*- und *l*-Pipecolinbitartrat das erstere Salz »verhältnissmässig leicht« rein abzuscheiden. Vielmehr giebt er an[1]): »Da hat es sich denn sehr bald herausgestellt, dass ich früher nur eine sehr unvollständige Spaltung ausgeführt hatte, und dass die Darstellung von reinem *d*-Pipecolin einen grossen Aufwand von Zeit und Material verursacht. Es gelingt nämlich nur, wenn man das zuerst erhaltene Tartrat so oft umkrystallisirt, bis u. s. w.«

Nun lässt sich allerdings in Wirklichkeit *d*-Pipecolinbitartrat nicht nur »verhältnissmässig,« sondern ganz unerwartet leicht aus dem von der inactiven Base gelieferten Salzgemenge abscheiden. Das ist aber unter den von Ladenburg zufällig eingehaltenen Versuchsbedingungen nicht der Fall, vielmehr hat er die gerade entgegengesetzten Angaben gemacht. Nach seinen Versuchen ist also die Reindarstellung des *d*-Pipecolinbitartrats aus dem Salzgemenge sehr schwierig, und deshalb die Thatsache, dass sie ihm im speciellen Falle nicht gelungen ist, wenig beweisend.

Die letztere Auseinandersetzung dürfte auch einen Punkt klarstellen, den Ladenburg nebenher berührt. Es ist ihm »unklar«, worin die von den seinigen stark abweichenden Resultate bestehen sollen, die Marckwald bei der Spaltung des Pipecolins erhalten haben will. Unter Anderem bestehen diese Unterschiede eben darin, dass ich eine überraschend leichte Spaltung erzielte, während sie Ladenburg als sehr umständlich beschrieben hatte. Wenn übrigens Ladenburg glaubt, dass ich mich bei der Spaltung des inactiven Pipecolins

[1]) Diese Berichte **26**, 860.

»mit der Hälfte der theoretischen Menge begnügte«, so muss er gänzlich übersehen haben, dass ich in meiner Abhandlung gerade dem »grossen Aufwand von Material« Ladenburg's gegenüber hervorhob, dass ich »eine nahezu quantitative Spaltung des α-Pipecolins in die beiden activen Formen durchführen konnte.

Was endlich die von mir in meiner früheren Abhandlung beigebrachte rechnerische Verwerthung des von Ladenburg aufgeführten Zahlenmaterials anbelangt, so habe ich mit meiner Rechnung keineswegs, wie Ladenburg irrthümlich annimmt, über die Natur des das *d*-Pipecolin begleitenden Körpers etwas beweisen wollen. Ich habe im Gegentheil ausdrücklich hervorgehoben, dass diese Rechnung über die Natur des »Isopipecolin« eine positive Aufklärung nicht giebt. Dagegen zeigt sie, was Ladenburg bestreitet, dass die von ihm angegebenen Zahlen über das Drehungsvermögen der einzelnen »Isopipecolin«-Fractionen nichts gegen die Annahme beweisen, dass das »Isopipecolin» lediglich racemisirtes Pipecolin ist. Ladenburg hat auch jetzt noch meiner Rechnung gegenüber seine Meinung und die Richtigkeit seiner Rechnung aufrecht erhalten. Der Rechenfehler, den er hierbei begeht, besteht darin, dass er in der letzten Krystallisation seines Bitartrats das gesammte, überhaupt vorhandene *l*-Salz erwartet, während sich ein Theil desselben schon bei den ersten Krystallisationen befindet, wie das zu niedrige Drehungsvermögen der daraus abgeschiedenen Basen beweist.

Zum Schluss weise ich nochmals darauf hin, dass die vorstehenden Ausführungen nur bestimmt sind, gegenüber den Einwendungen Ladenburg's näher zu erläutern, aus welchen Gründen der von ihm geführte, negative Beweis für die Existenz des »Isopipecolin« nicht stichhaltig ist. Ganz unabhängig hiervon ist der positive Beweis dafür, dass das »Isopipecolin« ein Gemenge von *d*- und *l*-Pipecolin ist, durch die in meiner früheren Abhandlung beschriebenen experimentellen Ergebnisse erbracht, die Ladenburg bisher nicht angefochten hat.

Berlin, im April 1896.

233. S. Tanatar: Die Umwandlung des Trimethylens in Propylen.

(Eingegangen am 1. Mai.)

In meiner Dissertation »Ueber die Ursachen der Isomerie der Fumar- und Maleïnsäuren« sprach ich die Meinung aus [1]), dass die Ursache der Isomerie in einigen Fällen vielleicht im verschiedenen Energiegehalte der isomeren Molekeln zu suchen ist, das heisst darin, dass die Bewegungsgrösse der Atome in isomeren Molekeln verschieden ist. Ich habe vorgeschlagen, solche Isomere als dynamische zu kennzeichnen, und glaubte den Begriff der dynamischen Isomerie zur Erklärung solcher Isomerie-Fälle anwenden zu dürfen, die durch Structur oder Lagerungshypothese nicht gut erklärt werden können. Im vorigen Jahre erschien die Abhandlung des Hrn. Berthelot: »Recherches sur le Trimethylène et sur le Propylène et sur une nouvelle classe de carbures d'hydrogène; l'isomérie dynamique« [2]), in welcher der Autor auf Grund thermochemischer Untersuchungen zum Schlusse kommt, dass man Trimethylen und einige andere Kohlenwasserstoffe als eine besondere Art der Isomeren auffassen muss, die sich durch grösseren Energievorrath unterscheiden. Nach Berthelot sind Trimethylen und Propylen dynamische Isomere, obgleich die Isomerie dieser Kohlenwasserstoffe im Sinne der Structurtheorie sich sehr gut erklärt [3]). Berthelot weist noch darauf hin, dass der dynamische Unterschied zwischen Trimethylen und Propylen viel grösser ist als zwischen den Derivaten dieser Kohlenwasserstoffe und dass folglich der dynamische Unterschied zwischen den Derivaten fast verschwindet. Doch bleibt, wie aus des Autors Zahlen ersichtlich, ein Unterschied von 1.1 bis 2.5 Calorien [4]). Dieser Unterschied ist gross genug, um sich über die Verschiedenheit der Eigenschaften dieser Derivate Rechenschaft geben zu können.

Gewöhnlich geht das Isomere mit grösserem Energievorrathe beim Erhitzen in das energieärmere Isomere über. So geht Maleïnsäure beim Erhitzen in die Fumarsäure über [5]). Daher habe ich versucht, Trimethylen durch Erhitzen in Propylen umzuwandeln. Der Versuch gab positive Resultate: Trimethylen geht beim Erhitzen über 400° theilweise in Propylen über. Das ist aus folgenden Versuchen zu ersehen.

---

[1]) Vergl. auch »Einige thermochem. Daten über Bernstein- und Isobernsteinsäure«. Tanatar, Journ. d. russ. chem. Ges. für 1889; »Zur Frage etc.« Tanatar, Ann. d. Chem. **273**, 53—55.

[2]) Compt. rend. **118**, 1123 (1894).

[3]) Vergl. den Schluss (Seite 55) meiner Arbeit »Zur Frage über die Ursachen etc.«, Ann. d. Chem. **273**.

[4]) loco citato.

[5]) Diese Berichte **27**, 1365.

a) Aus 40 g Trimethylenbromid (von Merck, Sdp. 164—166°) wurde Trimethylen nach Gustavson's Methode dargestellt. Ich erhielt 4 L feuchtes Trimethylen. Diesen Kohlenwasserstoff leitete ich langsam durch eine im Verbrennungsofen erhitzte, schwer schmelzbare Röhre. Die Eisenrinne, worauf die Röhre lag, war bis zum Rothglühen erhitzt. Der Kohlenwasserstoff musste vor der Röhre zuerst Wasser, dann ein Trockenrohr mit Chlorcalcium passiren. Beim Austritt aus der Röhre wurde er durch Schwefelsäure absorbirt, wozu ein Waschglas mit 45 ccm Schwefelsäure vorgelegt war, für deren Kühlung Sorge getragen wurde. Das Durchleiten des Kohlenwasserstoffes wurde so langsam ausgeführt, dass 4 L Gas dazu 1 3/4 Stdn. brauchten. Der durch Schwefelsäure unabsorbirte Antheil des Gases wurde in einem kleinen Gasometer gesammelt. Nach einer Stunde zeigte sich ein Anflug von Kohle am vorderen Ende der Röhre, was mich veranlasste, das Feuer zu mindern. Fast alle vier Liter des Gases wurden durch Schwefelsäure absorbirt, im Gasometer sammelte sich nicht mehr als 300 ccm Gas. Die Schwefelsäure färbte sich am Ende gelb.

Nach Beendigung der Operation wurde die Schwefelsäure in eiskaltes Wasser gegossen und nach einiger Zeit die Lösung solange destillirt, bis die sogenannten Pasteur'schen Thränen auf Anwesenheit der Alkohole im Destillate deuteten. Das filtrirte[1]) Destillat habe ich mit einem Linnemann'schen dreikugeligen Dephlegmator fractionirt. Am Ende dieser Operation erhielt ich ungefähr 5.5 g einer über Potasche getrockneten brennbaren Flüssigkeit, die zwischen 84—88° unter dem Barometerdrucke von 772 mm destillirte. Ausserdem habe ich noch beinahe 3 g ebenfalls brennbarer Flüssigkeit mit dem Siedepunkte 95—99° erhalten. Die erste Portion besteht aus dem Gemische beider isomeren Propylalkohole, während die zweite hauptsächlich Propylalkohol ist. Die erste Portion wurde mit Phosphorjodid behandelt, um die Jodüre der Alkohole zu bekommen. Ein Theil der erhaltenen Jodüre siedete bei 90—93°, also nahe dem Siedepunkte des Isopropyljodids (89.5°), während Jodpropyl bei 102° siedet.

b) Der zweite Versuch wurde ebenso und mit demselben Volum Trimethylen ausgeführt. Die zwischen 84 bis 87° siedende Portion der Alkohole wurde mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure oxydirt. Nach Fractionirung erhielt ich aus den Producten der Oxydation eine zwischen 57 bis 65° siedende Portion, in welcher die Anwesenheit des Acetons durch folgende Reactionen constatirt wurde: 1) Bei Einwirkung des Jods auf ein Gemisch dieser Flüssigkeit mit Ammoniak (Gunning's Reaction) bildete sich reichlich Jodoform. 2) Zur Queck-

[1]) Wenn man nicht dafür sorgt, dass beim Eingiessen der Schwefelsäure in das Wasser die Temperatur nicht über 30—40° steigt, so bilden sich die öligen Condensationsproducte des Propylens, die theils mit Wasserdämpfen übergehen.

silberchloridlösung wird ein Ueberschuss von Kali zugesetzt und Quecksilberoxyd niedergeschlagen. Beim Zusetzen einiger Tropfen obiger acetonhaltigen Flüssigkeit löst sich das Quecksilberoxyd vollständig, wobei die Flüssigkeit stark alkalisch bleibt. Diese Reaction ist für Aceton sehr charakteristisch; sie gelingt weder mit Propylalkohol noch mit Propylaldehyd. 3) Die Nitroprussidreaction auf Aceton[1]) war auch sehr ausgeprägt: die Flüssigkeit färbte sich roth und ging dann durch Violet in's Gelbe über.

Diese Versuche waren vor einem Jahre der russischen chemischen Gesellschaft angemeldet und im Journale der Gesellschaft veröffentlicht. Damals machte Hr. Professor Mendelejeff die Bemerkung, dass vielleicht die Umwandlung nicht durch Erhitzen allein, sondern bei der Absorption des heissen Kohlenwasserstoffs durch Schwefelsäure hervorgerufen ist.

c) Daher habe ich neuerdings den Versuch noch einmal wiederholt. Trimethylenbromid war von Kahlbaum bezogen und destillirt. Nur der zwischen 163—165° siedende Antheil ist in Arbeit genommen. Aus 90 g dieses Präparats habe ich 7.2 Liter Trimethylen bekommen, mit welchem ebenso wie in den vorigen Versuchen verfahren wurde, mit dem Unterschiede, dass vor Absorption durch Schwefelsäure der Kohlenwasserstoff eine lange abgekühlte u-förmig gebogene Röhre passiren musste und völlig kalt absorbirt wurde. Ausserdem musste der Kohlenwasserstoff vor dem Eintritt in die Erhitzungsröhre durch eine 4 procentige Lösung übermangansauren Kalis streichen um dann erst getrocknet und erhitzt zu werden. Die Anwendung des Uebermangansauren Kalis wurde darum vorgenommen, weil Hr. Wagner (diese Berichte **21**, 1236) angiebt, dass Trimethylen von diesem Reagens nicht angegriffen wird, während es Propylen augenblicklich zerstört. Ich habe 400 ccm der 4 proc. Lösung des übermangansauren Kalis genommen. Nach dem üblichen Verfahren habe ich 6.5 g brennbarer Flüssigkeit mit dem Siedepunkt 81—87° bekommen. Das specifische Gewicht dieser Flüssigkeit bei 19° ist gleich 0.8498 gefunden. Dieses specifische Gewicht entspricht einem 75—80 proc. Isopropylalkohol[2]). Diese Flüssigkeit wurde mit geschmolzener Pottasche versetzt, nach einigen Stunden die überstehende Schicht abgehoben und destillirt. Ich bekam in erster Portion (Siedepunkt 82—86°) 2.75 g Isopropylalkohol und eine zweite Portion (1.15 g), die von 86° bis 91° überging. Der Rückstand im Destillirkolben war auch brennbar. Das specifische Gewicht der ersten Portion ist bei 19° gleich 0.8144 gefunden. Reiner Isopropylalkohol hat nach Duclaux bei 15° das specifische Gewicht 0.7970. Beide Portionen des Destillates wurden

[1]) Fresenius, Zeitschr. f. Anal. Chem. **24**, 148—150.

[2]) Beilstein, 2. Auflage, Seite 242.

zusammengegossen und mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure, nach Stadeler's Vorschrift für Aldehyddarstellung, oxydirt. Das acetonhaltige Destillat zeigte in der besten Weise die oben erwähnten Reactionen auf Aceton.

Damit, glaube ich, ist es bewiesen, dass Trimethylen beim Erhitzen in Propylen übergeht. Dabei ist als selbstverständlich angenommen, dass Trimethylen bei der Absorption durch Schwefelsäure und bei der darauf folgenden Behandlung keinen Isopropylalkohol giebt, sowie, dass Propylalkohol bei der Oxydation kein Aceton liefert. Der Uebergang des Trimethylens in Propylen ist dem Uebergange der Maleïnsäure in Fumarsäure analog. In beiden Fällen ist der Uebergang von Wärmeentwicklung begleitet — von 7.7 Calorien im ersten Falle und von 13 Calorien im zweiten.

Odessa. Chemisches Laboratorium der Neurussischen Universität, $\frac{16.}{28.}$ April 1896.

---

234. S. Gabriel und R. Stelzner: Zur Kenntniss der Chinazolinverbindungen.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Vor kurzer Zeit[1]) haben S. Gabriel und Th. Posner gezeigt, dass sich *o*-Amidobenzylalkohol mit Leichtigkeit in *o*-Amidobenzylchlorid resp. -bromid verwandeln lässt, dass diese Halogenverbindungen gleich anderen halogenisirten Aminen durch grosse Reactionsfähigkeit ausgezeichnet sind und beispielsweise für die Darstellung der noch wenig untersuchten Abkömmlinge des Phenpentoxazols und Phenpenthiazols[2]) verwendet werden können:

---

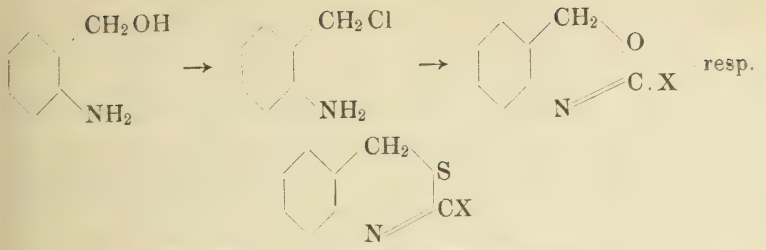
[1]) Diese Berichte **27**, 3509; **28**, 1029.

[2]) Für die aus *o*-Amidobenzylchlorid-chlorhydrat und Schwefelharnstoff erhältliche Verbindung $C_8H_8N_2S$ vom Schmp. 136—137° sind in der früheren Arbeit (diese Berichte **28**, 1031) die Formeln

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2 \cdot S \\ N = \dot{C} \cdot NH_2 \end{matrix} \quad \text{(I)} \qquad \text{und} \qquad C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2 \cdot NH \\ NH \cdot \dot{C}S \end{matrix} \quad \text{(II)}$$

o-Benzylen-ψ-thioharnstoff — Phendihydrothiomiazin = Tetrahydrothiochinazolin

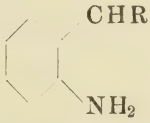
zunächst in Betracht gezogen und alsdann die Formel I nachgewiesen worden. Ich bemerke nachträglich, dass die Formel II im vorliegenden Fall auch deswegen auszuschliessen ist, weil der ihr entsprechende Körper nach Busch (diese Berichte **25**, 2860) bei 210—212° schmilzt, also von der fraglichen Substanz verschieden ist. S. Gabriel.



(X = CH_3, C_2H_5, C_6H_5, NH_2, NHC_6H_5)

Auch direct aus dem *o*-Amidobenzylalkohol werden nach Söderbaum und Widman[1]) sowie Paal[2]) Körper von der angegebenen heterocyclischen Constitution erhalten.

Der Plan der vorliegenden Untersuchung war nun, Abkömmlinge des *o*-Amidobenzylalkohols von der Formel



herzustellen und zu prüfen, inwieweit sie die Reactionen des Amidobenzylalkohols theilen.

Körper der angegebenen allgemeinen Formel, in welcher R einen Kohlenwasserstoffrest bedeuten soll, müssen sich durch Reduction aus *o*-Amidoketonen nach der Gleichung

$$C_6H_4 <^{COR}_{NH_2} + H_2 = C_6H_4 <^{CHR.OH}_{NH_2}$$

bereiten lassen.

Wir haben unsere Versuche zunächst mit dem *o*-Amidobenzophenon durchgeführt, welches wir mit Leichtigkeit zu *o*-Amidobenzhydrol $NH_2 . C_6H_4 . CH(OH) . C_6H_5$ reduciren konnten.

Trotz ähnlicher Constitution unterscheidet sich dieses Hydrol durchaus von dem *o*-Amidobenzylalkohol: während das Chlorhydrat des letzteren mit Rhodankalium nur einen amorphen, nicht charakterisirbaren Körper ergiebt[3]), erhielten wir unter gleichen Bedingungen aus dem *o*-Amidobenzhydrol ein schön krystallisirendes Phenyltetrahydrothiochinazolin; während andererseits salzsaurer *o*-Amidobenzylalkohol sich mit Kaliumcyanat leicht zu Oxytolylharnstoff umsetzt[4]), wird unter denselben Bedingungen das *o*-Amidobenzhydrol nicht verändert, liefert also gegen die Erwartung nicht den zugehörigen Harnstoff $HO . CH(C_6H_5) . C_6H_4 . NH . CONH_2$; dagegen gelingt es eine Verbindung, welche um ein Molekül Wasser ärmer ist als jener Harnstoff

[1]) Diese Berichte **22**, 2938. [2]) Diese Berichte **27**, 2420.
[3]) Söderbaum und Widman, diese Berichte **22**, 2938—2939.
[4]) Ebenda, **22**, 1668.

durch Zusammenschmelzen von *o*-Amidobenzhydrol mit Carbamid zu erzeugen; dies Anhydroproduct hat sich als Chinazolinderivat, $C_6H_4 < \begin{matrix} CH(C_6H_5) . NH \\ NH \text{———} CO \end{matrix}$ erwiesen, während die aus den Harnstoffderivaten des *o*-Amidobenzylalkohols hervorgehenden Anhydrokörper nach Paal und Vanvolxem[1]) nicht in die Reihe der Keto-[Thio-]tetrahydrochinzoline (= Phendihydroaci- und -thiomiazine)

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2 . NR \\ NH . CO(S) \end{matrix}$$

gehören, sondern zu den Derivaten des *o*-Benzylen-ψ-[thio]-harnstoffs (= Amido- oder Imidocum-[othi]-azons)

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2 . O(S) \\ N \text{———} C . NH_2 \end{matrix} \quad \text{oder} \quad C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2 . O(S) \\ NH . C : NH \end{matrix}$$

zu zählen sind.

Im Anschluss an diese Versuche haben wir das früher[2]) beschriebene, aus *o*-Amidobenzaldehyd und Harnstoff bereitete Chinazolon $C_6H_4 < \begin{matrix} CH : N \\ NH . CO \end{matrix}$ in sauerstofffreie Chinazolinderivate verwandelt und es mit der seit langem bekannten isomeren Verbindung $C_6H_4 < \begin{matrix} CO . NH \\ N : CH \end{matrix}$ verglichen.

Unsere Absicht, von dem einen oder anderen dieser Isomeren zum noch unbekannten[3]) einfachsten Chinazolin zu gelangen, konnten wir nicht verwirklichen, da die Reactionen nach anderer Richtung verliefen.

Ebenso wenig gelang es uns, aus dem 4-Phenylchinazolon $C_6H_4 < \begin{matrix} C(C_6H_5) : N \\ HN \text{———} CO \end{matrix}$, welches wir analog dem Chinazolon und zwar aus *o*-Amidobenzophenon erhielten, das zugehörige 4-Phenylchinazolin zu bereiten: es bildete sich statt seiner die Dihydrobase $C_6H_4 < \begin{matrix} CH\,C_6H_5 . NH \\ N \text{———} CH \end{matrix}$, welche wir auch auf anderem Wege darzustellen vermochten.

Im Nachfolgenden sind die experimentellen Einzelheiten unserer Versuche mitgetheilt.

I. Darstellung des *o*-Amidobenzophenons.

Das genannte Amidoketon wird nach Geigy und Königs[4]) durch Reduction der entsprechenden Nitroverbindung hergestellt,

[1]) Diese Berichte 27, 2413.

[2]) Gabriel und Posner, diese Berichte 28, 1037.

[3]) Bischler, diese Berichte 28, 290.

[4]) Diese Berichte 18, 2403.

welche man nach denselben Autoren durch Oxydation des *o*-Nitrodiphenylmethans bereitet.

Zur Gewinnung des *o*-Nitrodiphenylmethans, $NO_2 . C_6H_4 . CH_2 . C_6H_5$ bringt man nach Geigy und Königs 40 g Chloraluminium mit 20 g *o*-Nitrobenzylchlorid in 400 g Benzol zusammen und erhält etwa ebensoviel *o*-Nitrodiphenylmethan, als man *o*-Nitrobenzylchlorid angewandt.

Es lässt sich, wie wir fanden, annähernd die gleiche Ausbeute erzielen, wenn man statt des grossen Benzolüberschusses ein viel kleineres Volumen Schwefelkohlenstoff als Verdünnungsmittel anwendet.

Wir schütteten in eine Lösung von 20 g *o*-Nitrobenzylchlorid in 80 ccm trocknem Benzol und 100 ccm trocknem Schwefelkohlenstoff, die sich in einem Kolben mit Rückflusskühler befand, zunächst 20 g gepulvertes Chloraluminium (sublimirtes, käufliches von Kahlbaum) und fügten, als die Reaction durch gelindes Erwärmen in Gang gesetzt war und nach $^1/_2$ Stunde nachzulassen begann, noch 20 g desselben Aluminiumchlorids hinzu. Als die Entwicklung von Chlorwasserstoff wieder nachliess, wurde der Kolbeninhalt zum Sieden erhitzt und die Operation nach zwei Stunden — vom Eintragen der ersten Portion Chloraluminium an gerechnet — unterbrochen. Der Kolbeninhalt wurde unter Kühlung mit Leitungswasser ganz allmählich mit Wasser und Salzsäure versetzt und durchgeschüttelt, bis die zähe, schwarze Theermasse vom Boden und von den Wandungen des Kolbens verschwunden war. Die obere (Benzol-) Schicht wurde abgehoben, filtrirt, wobei nur Spuren eines schwarzen Harzes zurückblieben, und eingedampft; es hinterblieb rohes, rothgelb gefärbtes *o*-Nitrodiphenylmethan (18—22 g).

Dieses Rohproduct lässt sich, ohne dass man es zuvor durch Abblasen mit 160° heissem Dampf reinigt, nach der Vorschrift von Geigy und Königs mit Chromsäure und Eisessig zu *o*-Nitrobenzophenon (Ausbeute ca. 19 g, nach dem Umkrystallisiren ca. 17 g) oxydiren.

Die Reduction des *o*-Nitrobenzophenons zum *o*-Amidobenzophenon vollzieht sich fast momentan, wenn man 20 g Nitrokörper in eine erhitzte Lösung von 70 g krystallisirtem Zinnchlorür in 100 ccm rauchender Salzsäure unter Umschwenken portionsweise einträgt, wobei der Körper unter freiwilligem lebhaften Aufkochen in Lösung geht. Die noch heisse Lösung erstarrt sehr bald zu einem gelblichen Krystallbrei, welcher aus dem Zinnchloriddoppelsalz des Amidoketons besteht; man rührt ihn mit ca. 60 ccm starker Salzsäure an, saugt ihn ab und wäscht ihn mit ca. 15 procentiger Salzsäure aus. Die heisse wässrige Lösung des Doppelsalzes giebt beim Uebersättigen mit Kali gelbe Oeltropfen, die bald erstarren (ca. 14 g) und durch

Umkrystallisiren aus 96 procentigem Alkohol reines *o*-Amidobenzophenon ergeben.

II. Reduction des *o*-Amidobenzophenons.

10 g *o*-Amidobenzophenon werden in einer lauwarmen Mischung von 150 ccm Alkohol und 50 ccm Wasser gelöst und unter mässiger Kühlung allmählich mit 150 g $2^1/_2$ procentigem Natriumamalgam versetzt und durchgeschüttelt. Nach etwa einer Viertelstunde ist die anfangs gelbe Lösung völlig oder fast völlig farblos geworden. Man verjagt nun den Alkohol auf dem Wasserbade oder mit einem Dampfstrom, wobei sich ein farbloses Oel ausscheidet, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Die neue Substanz krystallisirt aus warmem Alkohol in farblosen, glasglänzenden, kurzen Prismen vom Schmp. 120° und besteht aus dem erwarteten

o-Amidobenzhydrol, $C_6H_4{<}\begin{matrix}CH(OH)C_6H_5\\NH_2\end{matrix}$,

wie die folgenden Analysen des über Schwefelsäure getrockneten Körpers zeigen:

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{13}NO$.

Procente: C 78.4, H 6.5, N 7.0.

Gef. » » 78.6, 78.6, » 6.9, 6.6, » 7.4.

Die neue Verbindung wird beim längeren Erwärmen auf 100° zähe und klümperig. Sie löst sich leicht in den üblichen organischen Lösungsmitteln, ferner leicht in verdünnten Säuren, z. B. in verdünnter Salzsäure; mit wenig rauchender Salzsäure verwandelt sie sich in eine ölige Masse, die auf weiteren Zusatz starker Salzsäure eine klare Lösung giebt. Diese trübt sich aber von der Oberfläche aus unter Abscheidung eines Oels, das durch mehr Säure wieder in Lösung geht; auch durch Zusatz von Wasser entsteht eine Trübung, die man durch Säure wieder in Lösung bringen kann.

Eine verdünnte Lösung der Substanz in der berechneten Menge Salzsäure trübt sich beim Erwärmen und verbreitet dabei einen Geruch nach Benzaldehyd; die Trübung verdichtet sich theils zu einer zähen, beim Erkalten spröden Masse, theils zu einem weissen Pulver; dies schmilzt unter heissem Alkohol zu einer zähen Masse und löst sich in heisser Essigsäure; von einer Analyse wurde Abstand genommen, da das Product nicht krystallinisch zu erhalten war. Beim Kochen einer Lösung des Amidobenzhydrols in überschüssiger verdünnter Salzsäure entweicht Benzaldehyd; die hinterbleibende Flüssigkeit giebt beim Eindampfen eine zähe, wasserlösliche Masse.

Salze des *o*-Amidobenzhydrols haben sich bis jetzt nicht isoliren lassen: die verdünnte salzsaure Lösung giebt mit Pikrinsäure eine gelbliche, mit Chlorplatin eine graugelbliche Trübung und mit Chlorgold ein hellgelbes, später grünlichgelbes Oel.

Erwärmt man das Hydrol mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade fünf Minuten lang und giesst dann die Lösung in kochendes Wasser, so scheidet sich ein Oel aus, welches beim Erkalten erstarrt und aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 118° anschiesst; sie bestehen aus

Acetyl-*o*-amidobenzhydrol, $C_6H_4<\begin{matrix}CH(OH)C_6H_5\\NH\,CO\,CH_3\end{matrix}$.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{15}NO_2$.
Procente: C 74.7, H 6.2.
Gef. » » 74.7, » 6.5.

1. o-Amidobenzhydrol und Rhodanwasserstoff.

Das Amidohydrol löst sich in verdünnter Rhodanwasserstoffsäure[1]) klar auf; die Flüssigkeit trübt sich beim Erwärmen auf dem Wasserbade und erstarrt in wenigen Minuten, während sich gleichzeitig der Geruch nach Benzaldehyd bemerkbar macht, zu einem farblosen körnig-krystallinischen Brei. Der neue Körper ist wasserunlöslich und schwer in heissem Alkohol, leicht in siedendem Eisessig löslich. Aus Alkohol schiesst er in farblosen rhombischen Täfelchen vom Schmp. 230° an.

Der Analyse zufolge ist er nach der Gleichung:

$$C_{13}H_{13}NO + HSCN = H_2O + C_{14}H_{12}N_2S$$

entstanden.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}N_2S$.
Procente: C 70.0, H 5.0, N 11.7, S 13.3.
Gef. » » 70.2, » 5.3, » 12.0, » 13.7.

Die Substanz ist also nicht der von *o*-Amidobenzhydrol derivirende Thioharnstoff, $C_6H_5 . CH(OH)C_6H_4 . NH . CS . NH_2 = C_{14}H_{14}N_2SO$, sondern durch Austritt von Wasser aus dieser wohl in erster Linie entstandenen Verbindung hervorgegangen.

Die Abspaltung des Wassermoleküls kann entweder zu dem ψ-Thioharnstoff (= Cumothiazon)-Derivat,

I. $C_6H_4<\begin{matrix}CH(C_6H_5) . S\\NH\text{———}C : NH\end{matrix}$

oder zu einem normalen Thioharnstoff (= Tetrahydrothiochinazolin-) Abkömmling

II. $C_6H_4<\begin{matrix}CH(C_6H_5) . NH\\NH\text{———}CS\end{matrix}$

geführt haben.

[1]) Statt der reinen Rhodanwasserstoffsäure verwendet man für vorliegenden Zweck bequemer eine mit der äquimolekularen Menge Salzsäure versetzte, etwa normale Rhodankaliumlösung.

Für die Formel I sprach zwar, dass die aus *o*-Amidobenzylalkohol und Senfölen unter Wasserverlust hervorgehenden Körper Benzylen-ψ-Thioharnstoffe,

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2 \text{———} S \\ NH \text{———} C:NR \end{matrix}$$

darstellen, wie von Paal und Vanvolxem nachgewiesen worden ist.

Allein die weiter unten beschriebenen Umsetzungen des vorliegenden Amidobenzhydrolderivates, $C_{14}H_{12}N_2S$ lassen keinen Zweifel, dass es im Sinne der Formel II als

4-Phenyltetrahydrothiochinazolin

aufzufassen ist.

a) Verhalten des Chinazolinderivates, $C_{14}H_{12}N_2S$ gegen Brom.

Man löst 2 g des Körpers $C_{14}H_{12}N_2S$ in 32 ccm heissem Eisessig, fügt 8 ccm Wasser hinzu und kühlt die Lösung ab, wobei sie sich in einen Brei verwandelt; tröpfelt man jetzt Brom (ca. 4—5 g) unter Kühlung und Umschütteln ein, so verschwindet die Farbe desselben, und es entsteht eine klare Lösung. Diese scheidet allmählich gelbliche, wohl ausgebildete Krystalle ab, welche sich bei 200° allmählich bräunen und bei 273—274° unter lebhafter Zersetzung schmelzen. Ihre Analysen führten zur Formel $C_{14}H_{12}Br_2N_2$:

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}Br_2N_2$.
Procente: C 45.6, H 3.3, N 7.6, Br. 43.5.
Gef. » » 45.7, » 3.8, » 7.7, » 42.9, 42.7.

Der Körper löst sich schwer oder gar nicht in absolutem Eisessig, leicht in wasserhaltigem heissem Alkohol, lässt sich dagegen aus heissem, wasserhaltigem, etwa 80procentigem Eisessig umkrystallisiren; längere Zeit dem Licht ausgesetzt wird er citronengelb und klebrig.

Seine Bildung aus dem Phenyltetrahydrothiochinazolin vollzieht sich, da Schwefelsäure in der Mutterlauge nachzuweisen war, im Sinne der Gleichung:

$$C_{14}H_{12}N_2S + Br_8 + 3H_2O = 6HBr + SO_3 + C_{14}H_{12}Br_2N_2.$$

Er besteht, wie seine Umsetzungen erkennen lassen, aus bromwasserstoffsaurem

2.4-Bromphenyldihydrochinazolin,

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH(C_6H_5) . NH \\ N \text{———} CBr \end{matrix}, HBr.$$

Man kann die zugehörige Brombase bereiten, indem man entweder die wässrig-alkoholische Lösung des Bromhydrates mit Ammoniak schwach übersättigt und eindampft, oder indem man die wässrig-essigsaure Lösung mit kalter Sodalösung fällt; die so ge-

wonnenen Producte schmelzen nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 165° und bestehen aus flachen farblosen Nadeln. Die Analyse ergab:

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}BrN_2$.

Procente: C 58.3, H 3.8, N 9.8, Br 27.9.

Gef. » » 58.6, 58.5, » 4.6, 4.4, » 9.6, » 26.9, 27.8.

Versetzt man eine absolut alkoholische Lösung der bromirten Base mit wenigen Tropfen Bromwasserstoffsäure, so scheidet sich sofort das vorher beschriebene Bromhydrat vom Schmp. 273—274° als schweres Krystallpulver ab.

Dass das Halogen in der bromirten Base nur sehr locker gebunden ist, zeigt folgender Versuch:

Das Bromphenyldihydrochinazolin löst sich in siedendem Eisessig zunächst klar auf, doch erstarrt die Lösung sehr bald während des Kochens zu einem Krystallbrei des Bromhydrates $C_{14}H_{11}BrN_2 . HBr$ vom Schmelzpunkt 273—274°; in Lösung verbleibt und lässt sich durch Soda niederschlagen eine bromfreie Base $C_{14}H_{12}N_2O$ (von der sogleich die Rede sein wird) sodass sich unter dem Einfluss des Eisessigs die folgende Reaction vollzogen hat

$$2\,C_{14}H_{11}BrN_2 + H_2O = C_{14}H_{11}BrN_2 . HBr + C_{14}H_{12}N_2O.$$

Um die neue bromfreie Base bequemer und in besserer Ausbeute zu gewinnen, wird eine wässig-alkoholische Lösung des Bromhydrats, $C_{14}H_{12}Br_2N_2$, mit Sodalösung übersättigt, gekocht und dann auf dem Wasserbade eingedunstet, wobei ein Oel sich abscheidet, welches krystallinisch erstarrt und alsdann beim Umkrystallisiren aus Alkohol farblose, rhombische Tafeln resp. flache Nadeln vom Schmp. 193° liefert. Der Körper ist aus dem Bromhydrat nach der Gleichung

$$C_{14}H_{12}Br_2N_2 + H_2O = 2\,BrH + C_{14}H_{12}N_2O$$

hervorgegangen:

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O$.

Procente: C 75.0, H 5.4, N 12.5.

Gef. » » 74.5, 74.8, » 5.6, 5.6, » 12.4.

und wird demnach zu bezeichnen sein als

4-Phenyltetrahydro-2-ketochinazolin,

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH(C_6H_5).NH\\ NH\text{———}CO\end{matrix}.$$

Der Versuch, dieselbe Substanz durch Zusammenbringen einer salzsauren Lösung des *o*-Amidobenzhydrols mit Kaliumcyanatlösung zu bereiten, misslang; beim Vermischen der beiden Flüssigkeiten schied sich sofort unverändertes Amidobenzhydrol aus. Dagegen konnte das Ketochinazolinderivat noch auf einem zweiten, bequemeren Wege, der weiter unten beschrieben ist, hergestellt werden.

b) Reduction des Phenyltetrahydrothiochinazolins.

M. Busch[1]) hat gezeigt, dass Tetrahydrothiochinazoline durch Natrium und Alkohol zu Tetrahydrochinazolinen reducirt werden. Wir durften also voraussetzen, dass der in der Ueberschrift genannte Körper, wenn ihm die zugeschriebene Constitution zukam, in Phenyltetrahydrochinazolin übergehen würde.

Wir versetzten eine Lösung von 2 g Schwefelkörper, $C_{14}H_{12}N_2S$, in 100 ccm Alkohol portionsweise mit 9 g Natrium und beförderten schliesslich die völlige Auflösung des Metalls durch Erhitzen auf dem Wasserbade. Der Kolbeninhalt wurde mit Wasser gelöst und durch Erwärmen von Alkohol befreit. Dabei schieden sich gelbe Harztropfen ab, welche sich nicht in krystallinischen Zustand überführen liessen. Wir verwandelten sie deshalb in ein Salz, indem wir sie in wenig Alkohol lösten und etwas starke Salzsäure hinzufügten, wobei die Mischung zu einem bräunlich-krystallinischen Brei gestand. Er wurde auf Thon gestrichen, über Nacht im Exsiccator getrocknet, und zur Entfernung der Verunreinigungen mit siedendem Essigester ausgezogen; es blieb ein weisser Rückstand ungelöst, der in einer kleinen Menge siedenden Wassers sich löste; nach Entfärbung mit Thierkohle und gehöriger Concentration gestand diese Lösung zu einem Brei radialfaseriger Kügelchen resp. feiner Nädelchen von der Zusammensetzung des erwarteten salzsauren 4-Phenyltetrahydrochinazolins,

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH(C_6H_5)NH\\ NH \text{ —— } CH_2\end{matrix}, HCl.$$

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{15}N_2Cl$.

Procente: C 68.2, H 6.1, N 11.4, Cl 14.4.

Gef. » » 68.0, » 6.2, » 11.8, » 14.7.

Das Salz beginnt bei etwa 200° sich zu zersetzen; oberhalb 200° verwandelt es sich langsam in ein dunkelrothes Oel, ohne dass sich ein bestimmter Schmelzpunkt ermitteln liess.

Auch aus dem wie angegeben gereinigten Salz konnte durch Alkali die freie Base bis jetzt nur im amorphen Zustande abgeschieden werden.

2. o-Amidobenzhydrol und Harnstoff.

Während man, wie bereits oben erwähnt, aus salzsaurem *o*-Amidobenzhydrol und Kaliumcyanat den entsprechenden Harnstoff oder das um 1 Mol. Wasser ärmere Phenyltetrahydroketochinazolin nicht erhalten kann, bildet sich letzteres in guter Ausbeute auf folgendem Wege.

Gleiche Gewichtstheile *o*-Amidobenzhydrol und Harnstoff werden im Oelbade auf 165° und schliesslich unter Umrühren auf 175°

[1]) Diese Berichte 25, 2853.

etwa 45 Minuten erhitzt; hierbei vermischen sich die anfänglich vorhandenen zwei Schichten unter Entwicklung von Wasser und Ammoniak und entsteht eine bräunlichgelbe Schmelze, welche aus ihrer Lösung in Alkohol nur äusserst langsam und spärlich Krystalle abscheidet. Löst man sie dagegen in warmem Eisessig, so gesteht die Lösung beim Erkalten sofort zu einem Brei flacher Nadeln; diese lassen sich aus Eisessig umkrystallisiren; die über Schwefelsäure getrocknete Substanz zeigte die Zusammensetzung des essigsauren 4-Phenyltetrahydroketochinazolins, $C_{14}H_{12}N_2O \cdot C_2H_4O_2$:

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{16}N_2O_3$.

Procente: C 67.6, H 5.6.

Gef. » » 67.3, 67.5, » 5.9, 5.9.

Das Acetat schmilzt bei 132—133° und beginnt bei höherer Temperatur langsam Gas — offenbar Essigsäuredampf — zu entwickeln.

Eine Lösung des Acetats in Alkohol wurde mit Ammoniak übersättigt und auf dem Wasserbade verdunstet; es hinterblieb eine theils glasige, theils krystallinische Masse, welche mit Wasser erwärmt eine bröckliche weisse Substanz ergab; aus siedendem Alkohol umkrystallisirt lieferte sie flache Nadeln, welche die Zusammensetzung des Phenyltetrahydroketochinazolins, $C_{14}H_{12}N_2O$, zeigten:

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O$.

Procente: C 75.0, H 5.4.

Gef. » » 74.9, » 5.7.

Der Körper sintert bei 180—182° und schmilzt bei 187°, also etwas niedriger als das nach dem oben erwähnten Verfahren bereitete Präparat (193°); lässt man ihn aber nach dem Schmelzen erstarren, so zeigt er nun ebenfalls den Schmp. 193°.

Die Bildung des Chinazolinderivates hat sich nach folgender Gleichung vollzogen:

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}CH(C_6H_5)OH\\NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}NH_2 . CO\\NH_2\end{matrix} = NH_3 + H_2O + C_6H_4{<}\begin{matrix}CH(C_6H_5)NH\\NH\text{———}CO\end{matrix}.$$

III. *o*-Amidobenzophenon und Harnstoff.

Nachdem sich gezeigt hatte, dass *o*-Amidobenzhydrol mit Harnstoff unter Bildung einer heterocyclischen Verbindung reagirt, lag es nahe, eine ähnliche Reaction mit dem *o*-Amidobenzophenon zu versuchen.

Ein Erfolg war um so zuversichtlicher zu erwarten, als nach den Beobachtungen von Gabriel und Posner[1]) *o*-Amidobenzaldehyd mit Harnstoff sich zu Chinazolon umsetzt.

[1]) Diese Berichte 28, 1037.

Wir erhitzten 2 g *o*-Amidobenzophenon mit 1 g Harnstoff unter Umrühren bis gegen 195°; gegen 180° beginnt eine lebhafte Entwicklung von Wasserdampf und Ammoniak, die ursprünglich vorhandenen beiden Schichten vermischen sich im Verlauf von etwa 20 Minuten, und es entsteht eine klare, rothgelbe Flüssigkeit, welche noch in der Wärme beim Reiben krystallinisch erstarrt. Sie wird mit heissem Wasser verrieben und ausgewaschen und dann in viel siedendem Alkohol gelöst, aus dem sie beim Erkalten in hellgelben kurzen Nädelchen resp. rhomboëdrischen Krystallen anschiesst. Der Körper schmilzt bei 250—251°, löst sich in siedendem Amylalkohol uud hat die Formel $C_{14}H_{10}N_2O$:

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{10}N_2O$.
Procente: C 75.7, H 4.5, S 12.6.
Gef. » » 75.7, » 4.8, » 12.4.

Der Körper ist also

4-Phenylchinazolon (4-Phenyldihydro-2-ketochinazolin)

$$C_6H_4<\begin{matrix}C(C_6H_5):N\\ NH\text{———}CO\end{matrix}$$

welches entstanden ist gemäss der Gleichung:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\,.\,C_6H_5\\ NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}NH_2\\ NH_2\,.\,CO\end{matrix} = H_2O + NH_3 + C_6H_4<\begin{matrix}C(C_6H_5):N\\ NH\text{———}CO\end{matrix}$$

Die Substanz ist eine ausgesprochene Base; ihre Lösung in 15-procentiger Salzsäure giebt beim Reiben ein Chlorhydrat in feinen, gelblichen Nadeln, mit Platinchlorid ein Doppelsalz in gelben krystallinischen Körnern und lässt beim Verdünnen mit Wasser die Base wieder ausfallen.

Um aus der sauerstoffhaltigen die entsprechende sauerstofffreie Base zu erhalten, wurden

4-Phenylchinazolon und Pentachlorphosphor

im Verhältniss 4 g : 5 g unter Zusatz von 20 ccm Phosphoroxychlorid ¼ Stunde lang am Rückflusskühler gekocht und dann auf Eisstücke gegossen; es schied sich ein zähes, gelbes Gerinnsel aus, welches sich in siedendem Alkohol fast völlig löste.

Aus der filtrirten Lösung krystallisirte beim Erkalten in gelben Nadeln vom Schmp. 113°

2-Chlor-4-phenylchinazolin, $C_6H_4<\begin{matrix}C(C_6H_5):N\\ N\text{———}CCl\end{matrix}$

Analyse: Ber. für $C_{14}H_9N_2Cl$.
Procente: C 69.9, H 3.8, N 11.6, Cl 14.8.
Gef. » » 69.6, » 4.0, » 11.8, » 15.0.

Die Reduction des Phenylchlorchinazolins

wird in der Weise vorgenommen, dass man 3 g Chlorbase und 3 g rothen Phosphor mit 25 ccm Jodwasserstoffsäure 2 Stunden lang am Rückflusskühler kocht. Dabei geht die Chlorbase allmählich in Lösung. Die Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten zu einem Brei gelblich weisser Nadeln, welche das Jodhydrat der halogenfreien Base darstellen. Sie werden abgesaugt und in heissem Alkohol gelöst; die vom Phosphor abfiltrirte alkoholische Lösung übersättigt man mit Kalilauge und dampft sie auf dem Wasserbade völlig ein; es hinterbleibt eine anfangs ölige, allmählich auf dem Wasserbade krystallinisch erstarrende Masse, welche man aus Alkohol oder Essigester in derben rhombischen resp. octaëdrischen Krystallen[1]) vom Schmp. 165—166° erhält.

Wie die Analysen ersehen lassen

Ber. f. $C_{14}H_{10}N_2$:	Proc.:	C 81.6,	H 4.9,	N 13.6.
» » $C_{14}H_{12}N_2$:	»	» 80.8,	» 5.8,	» 13.5.
Gef.	»	» I 80.2, II 80.8, III 80.6,	» I 6.0, II 5.9, III 5.9,	» 13.4.

ist nicht lediglich das Chlor gegen Wasserstoff ausgetauscht, also nicht

$$\text{Phenylchinazolin, } C_{14}H_{10}N_2 = C_6H_4 < \begin{matrix} C(C_6H_5):N \\ N = \!\!= \!\!= \dot{C}H \end{matrix}$$

enstanden, sondern eine um zwei Wasserstoffe reichere Verbindung gebildet worden.

Dass sich die Wasserstoffmolekel an die Gruppe . $C(C_6H_5):N$. und nicht an den Complex . $N:CH$. angelagert hat, dass also folgendes

$$\text{4-Phenyldihydrochinazolin, } C_6H_4 < \begin{matrix} CH(C_6H_5).NH \\ N = \!\!= \!\!= \dot{C}H \end{matrix}$$

vorliegt, ergiebt sich aus nachstehender Beobachtung: Man erhält dasselbe Phenyldihydrochinazolin, wenn man das eingangs beschriebene bromwasserstoffsaure

$$\text{2.4-Bromphenyldihydrochinazolin, } C_6H_4 < \begin{matrix} CH(C_6H_5).NH \\ N = \!\!= \!\!= \dot{C}Br \end{matrix}, HBr$$

(1.5 g) mit 1 g rothem Phosphor und 10 ccm Jodwasserstoffsäure vom Sdp. 127° fünf Stunden lang auf 180—190° erhitzt: nach dem Ablassen des Druckes wird das an den Rohrwandungen haftende wasserunlösliche Gerinnsel mit Wasser gewaschen und in Alkohol gelöst; die alkoholische Lösung dampft man nach dem Uebersättigen mit Alkali auf dem Wasserbade solange ein, bis das abgeschiedene Oel erstarrt; dann wäscht man es, löst es in wenig Eisessig und versetzt diese Lösung zur Ausfällung der Verunreinigungen mit Wasser; aus

[1]) Die einen sind schwach violetstichig, die andern schwach gelbstichig gefärbt, doch schmelzen beide bei derselben Temperatur (165—166°).

dem Filtrat scheidet Kalilauge das Phenyldihydrochinazolin vom Schmp. 165—166° (siehe Analyse No. III) ab.

In der Hoffnung, die Reduction des Chlorphenylchinazolins durch Herabsetzung der Temperatur auf die Elimination des Chlors, also auf die Bildung von Phenylchinazolin beschränken zu können, haben wir die Chlorbase mit rauchender Jodwasserstoffsäure nur gelinde, d. h. auf 60—70° erwärmt und die braun gewordene Flüssigkeit durch Zugabe von Jodphosphonium entfärbt: allein auch unter diesen Umständen wurde Phenyldihydrochinazolin vom Schmp. 165—166° erhalten.

Die Base löst sich leicht in Säuren: ihre Lösung in 15 procentiger Salzsäure erstarrt zu einem Krystallbrei des Chlorhydrats, $C_{14}H_{12}N_2.HCl$, welches nach dem Trocknen bei 60—70° analysirt wurde.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{13}N_2Cl$.

Procente: Cl 14.5.

Gef. » » 14.6.

Das Salz bildet farblose, flache, glänzende Blättchen oder derbe rhomboëdrische Krystalle; diese lösen sich auch nach dem Trocknen bei 100° klar in kaltem Wasser, schmecken bitter und schmelzen bei 242—243°.

Das Chloroplatinat, $(C_{14}H_{12}N_2)_2H_2PtCl_6$ fällt aus heisser Lösung in gezahnten, orangefarbenen, salmiakähnlichen Krystallen, schmilzt bei 234° unter Zerfall und ergab nach dem Trocknen bei 50—60°:

Analyse: Ber. für $C_{28}H_{26}N_4PtCl_6$.

Procente: Pt 23.5.

Gef. » » 23.6.

Das Pikrat, $C_{14}H_{12}N_2.C_6H_3N_3O_7$ scheidet sich selbst aus heissen verdünnten Lösungen unter vorangehender Trübung in citronengelben Nädelchen ab, welche bei ca. 205° sintern und bei 213—214° schmelzen:

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{15}N_5O_7$.

Procente: N 16.0.

Gef. » » 15.9.

Das Chloraurat, $C_{14}H_{12}N_2.HAuCl_4$ fällt aus kalter verdünnter Lösung des Chlorhydrates durch Chlorgold als citronengelbe Emulsion aus, die bald in feine Nadeln übergeht, welche bei 181—182° schmelzen:

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{13}N_2AuCl_4$.

Procente: Au 35.8.

Gef. » » 35.8.

Das Nitrosoderivat, $C_{14}H_{11}N_2.NO$ scheidet sich als gelbe, bald krystallinisch erstarrende Emulsion aus, wenn man die verdünnte essigsaure Lösung der Base mit Natriumnitritlösung versetzt.

Der Körper krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln, schmilzt bei 131° unter Zersetzung und zeigt die Liebermann'sche Reaction.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}N_3O$.

Procente: N 17.7.

Gef. » » 17.7.

IV. Ueber Chinazolon (Dihydro-2-ketochinazolin).

Bei der Darstellung dieser Verbindung $C_6H_4<\begin{matrix}CH:N\\NH\,.\,CO\end{matrix}$ empfiehlt, es sich, zur Vermehrung der Ausbeute den *o*-Amidobenzaldehyd nicht mit der doppelten sondern mit der vierfachen Menge Harnstoff zusammenzuschmelzen und im Uebrigen nach der früheren Vorschrift[1]) zu verfahren; man erhält unter diesen Umständen aus 1 Th. *o*-Amidobenzaldehyd ca. 1.2—1.3 (früher nur 0.7) Th. Chinazolon.

Kocht man

Chinazolon und Phosphorpentachlorid

(je 1 g) mit 6 ccm Phosphoroxychlorid am Luftkühlrohr im Oelbade, so geht die anfänglich zusammengeballte gelbe Masse im Verlauf von etwa ¾ Stunden völlig in Lösung. Die Flüssigkeit wird jetzt langsam auf Eisstücke gegossen, die gelbe Lösung von geringen Mengen eines gelben Pulvers abfiltrirt, und dann unter Kühlung langsam mit Ammoniak versetzt, so dass das Ganze noch eben sauer bleibt. Es scheiden sich jetzt feine Krystallnadeln ab, die man mit Aether ausschüttelt, um gleichzeitig die noch in Lösung befindlichen Antheile derselben Substanz zu gewinnen. Sie bleibt nach dem Verdunsten desselben als gelbliche Krystallmasse zurück, löst sich sehr leicht in den üblichen Lösungsmitteln, krystallisirt aus heissem Ligroïn, in dem sie sehr schwer löslich ist, ferner aus warmem Wasser in kleinen, gelblichen, gezahnten Nadeln, schmilzt bei 108°, verbreitet beim Erwärmen acetamidähnlichen Geruch und sublimirt langsam auf dem Wasserbade in feinen Nädelchen.

Der Körper ist das erwartete

2-Chlorchinazolin, $C_6H_4<\begin{matrix}CH:N\\N:CCl\end{matrix}$.

Analyse: Ber. für $C_8H_5ClN_2$.

Procente: C 58.4, H 3.0, Cl 21.6

Gef. » » 58.1, » 3.2, » 21,7

Die Base wird aus ihrer Lösung in Salzsäure durch Wasser wieder abgeschieden.

Die Reduction des 2-Chlorchinazolins

vollzieht sich, wenn man 1 g Chlorbase mit 5 ccm rauchender Jodwasserstoffsäure übergiesst, 1 g Jodphosphorsäure hinzugiebt und nun

[1]) Diese Berichte 28, 1037.

erwärmt, wobei das zunächst entstandene braune Oel in Lösung geht. Die völlig farblose Flüssigkeit wird auf dem Wasserbad eingedampft, der Rückstand mit Wasser gelöst, mit Kali übersättigt und die entstandene Emulsion mit Aether ausgezogen. Die in ihm enthaltene Base verbleibt als bald erstarrendes Oel (0.2—0.3 g), krystallisirt aus Benzol-Ligroïn oder Essigester in Nädelchen vom Schmelzpunkt 126—127° und erwies sich hiernach sowie durch ihre sonstigen Eigenschaften und durch

Analyse: Ber. für $C_8H_8N_2$.

Procente: C 72.7, H 6.1

Gef. » » 72.9, » 6.5

identisch mit dem

Dihydrochinazolin, $C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2 \cdot NH \\ N = CH \end{matrix}$,

welches von Gabriel und Jansen[1]) durch Reduction des *o*-Nitrobenzylformamids dargestellt worden ist. Somit ist die Reduction durchaus analog wie die des 4-Phenyl-2-chlorchinazolins (s. oben) verlaufen, insofern die Anlagerung des Wasserstoffs nicht an . N : C Cl . sondern an . CH : N . stattgefunden hat.

V. Ueber 4-Oxychinazolin (Dihydro-4-ketochinazolin).

Die genannte Verbindung

$C_6H_4 < \begin{matrix} C(OH) : N \\ N = CH \end{matrix}$ (resp. $C_6H_4 < \begin{matrix} CO \cdot NH \\ N = CH \end{matrix}$)

welche zuerst von P. Griess aus dem Cyanadditionsproducte der Anthranilsäure bereitet worden und am bequemsten nach v. Niementowski[2]) aus Anthranilsäure und Formamid zu gewinnen ist, unterscheidet sich von dem vorher besprochenen Chinazolon nur dadurch, dass sie den Sauerstoff in 4-Stellung statt in 1-Stellung enthält.

In der Absicht, aus dieser Verbindung das einfachste Chinazolin zu gewinnen, brachten wir zunächst

4-Oxychinazolin und Pentachlorphosphor

im Mengenverhältniss 5 g : 10 g mit 20 ccm Phosphoroxychlorid zusammen und kochten das Gemenge, bis — nach etwa 3/4 Stunden — klare Lösung eingetreten war. Da das entstandene Chlorproduct sich viel leichter mit Wasser zersetzt als das vorher beschriebene 2-Chlorchinazolin, so gossen wir die Lösung nicht in Wasser, sondern befreiten sie im Vacuum bei ca 80° vom Phosphoroxychlorid; der Rück-

[1]) Diese Berichte 22, 3097. Ein nach diesen Autoren bereitetes Präparat schmolz ebenfalls, ohne vorangehende Sinterung, bei 126—127°.

[2]) Diese Berichte 28, Ref. 782.

stand im Kolben erstarrte zu einer farblosen Krystallmasse, welche zerrieben und mit trockenem Benzol ausgezogen wurde. Nach dem Verdunsten hinterliess die filtrirte Benzollösung ein radialfaserig erstarrendes Oel, welches mit kochendem Ligroïn erschöpft wurde; aus diesem schieden sich beim Erkalten weisse Krystallnadeln ab. Sie sind das erwartete

$$\text{4-Chlorchinazolin, } C_6H_4 < \begin{matrix} CCl : N \\ N \;:\; CH \end{matrix}$$

Analyse: Ber. für $C_8H_5ClN_2$.

Procente: C 58.4, H 3.0

Gef. » » 58.3, » 3.3.

Für die Analyse war der Körper über Schwefelsäure getrocknet. Er schmilzt bei 96°, löst sich leicht in den üblichen Lösungsmitteln; sein Dampf und Staub reizt zum Niesen und zeigt einen stechenden, an Nitrobenzylchlorid erinnernden Geruch. Die Base sublimirt langsam bereits auf dem Wasserbade; mit Wasser gekocht, verflüchtigt sie sich theilweise mit den Dämpfen als Oel und krystallisirt wieder im Destillat, theils wird sie in salzsaures 4-Oxychinazolin zurückverwandelt, welches im Kochgefäss verbleibt.

Dieselbe Rückverwandlung erlitt die Base, als man sie in der Absicht, sie zu Chinazolin zu reduciren, mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Phosphoniumjodid erwärmte.

Anhang: Ueber *o*-Cyandiphenylmethan.

Um das Phenylderivat $CN . C_6H_4 . CHCl . C_6H_5$ des so reactionsfähigen *o*-Cyanbenzylchlorids $CN . C_6H_4 . CH_2Cl$ zu erhalten, leiteten wir durch 7.6 *o*-Cyandiphenylmethan[1]) $CN . C_6H_4 . CH_2 . C_6H_5$ bei 150—160° einen Chlorstrom, bis die einem Atom Chlor entsprechende Gewichtszunahme (1.4 g) erreicht war.

Das Product bestand aus einem gelben, zähflüssigen, Oel, welches indess nicht zum Krystallisiren zu bringen war, so dass wir von der Analyse Abstand nahmen.

Dass es jedoch das erwartete *o*-Cyan-α-chlordiphenylmethan $CN . C_6H_4 . CHCl . C_6H_5$ enthält, folgt aus der Beobachtung, dass es beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150° Phenylphtalid vom Schmp. 115° lieferte, welches nur nach folgender Reaction entstanden sein kann:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CHCl . C_6H_5 \\ CN \end{matrix} + 2H_2O = NH_4Cl + C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CH(C_6H_5) \diagdown \\ \diagdown CO \diagup \end{matrix} O$$

Der Chlorkörper (8.1 g) wurde daher ohne weitere Reinigung mit einer wässrig-alkoholischen Lösung von 3 g Cyankalium 2 Stunden

---

[1]) Cassirer, diese Berichte 25, 3020.

am Rückflusskühler gekocht; das nach dem Verjagen des Alkohols verbleibende, mit Aether aufgenommene Oel lieferte bei der Destillation unter 20 mm Druck ein hellgelbes, zähflüssiges Destillat. Dies bestand aber nicht aus dem erwarteten *o*-*α*-Dicyandiphenylmethan $CN.C_6H_4.CH(CN)C_6H_5$, sondern wie die Analyse und die Umsetzung erkennen liessen, aus *o*-Cyan-*α*-Oxydiphenylmethan $CN.C_6H_4.CH(C_6H_5)OH$, dem noch gewisse Mengen des ursprünglichen Chlorids beigemischt sind:

Analyse: Ber. für	$CN.C_6H_4.CHCl.C_6H_5$	N 6.2,	Cl 15.6
» »	$CN.C_6H_4.CH(OH).C_6H_5$	» 6.7,	» 0.0
Gef.		» 7.0,	« 2.2

Durch Salzsäure wird der Körper bei 150° unter Bildung von Salmiak und reichlichen Mengen Phenylphtalid zerlegt.

---

235. F. Krafft und H. Weilandt: Siedetemperaturen beim Vacuum des Kathodenlichts.

(Eingegangen am 28. April.)

Zur Ausführung von Destillationen in einem beträchtlicheren Vacuum, als dies gewöhnlich im Laboratorium angewendet wird, bedient man sich, wie in einer vorausgehenden Mittheilung (diese Berichte 28, 2583) über denselben Gegenstand gezeigt worden ist, mit grösstem Vortheil der schönen v. Babo'schen Combination der gewöhnlichen Wasserluftpumpe mit der Sprengel'schen Quecksilberluftpumpe. Dieser schon 1878 erfundene, aber bisher viel zu wenig benutzte Apparat, die Babo'sche Pumpe, vermag wie angegeben selbst grössere Räume in $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde, kleinere in wenigen Minuten bis auf 0 mm, d. h. bis zur verschwindenden Ablesbarkeit eines gut ausgekochten Quecksilbermanometers zu evacuiren. Da sämmtliche Theile der Pumpe aus der Hand des Glasbläsers hervorgehen, ist es Sache des letzteren, dem Apparat den erreichbaren Grad von Leistungsfähigkeit und Dauerhaftigkeit zu geben; für seine Aufstellung und zeitweilige Reinigung bedarf es einer nur mässigen Uebung; und endlich beschränkt sich die ganze Arbeit bei Benutzung der Pumpe auf das Oeffnen und Schliessen einiger Hähne, sowie die anfängliche Ueberwachung des Quecksilbersteigerohrs während weniger Minuten. Beim Eintritt des grossen Vacuums zeigt das in der inneren Sprengelröhre hinabfallende Quecksilber im Dunkeln starke elektrische Lichterscheinungen und der glasharte Klang des hinabstürzenden Quecksilbers wird deutlich vernehmbar; daher dauert auch die Brauchbarkeit der Fallröhren nach den bisherigen Erfahrungen selten länger als 50 bis 100 Stunden, indem zuletzt plötzlich Risse und Sprünge auftreten und

die Pumpe zu versagen beginnt. Das Einsetzen einer neuen kleinen Sprengelpumpe erfordert aber nur 15—20 Minuten, und auch an die gesprungene Fallröhre, deren Kopf stets intact bleibt, hat man sehr rasch ein frisches Glasrohr angeschmolzen. So gestaltet sich in der Praxis das Destilliren mit Hülfe der Babo'schen Pumpe zu einer Arbeit, welche für den Geübten im Vergleich mit der Destillation an der Wasserluftpumpe keinerlei nennenswerthe Schwierigkeiten und Zeitverluste bietet.

Nichtsdestoweniger und obgleich es an grösseren Quecksilberpumpen gerade nicht mangelt, ist die »Vacuumdestillation« im strengsten Sinne des Wortes bekanntlich eine unzugängliche Aufgabe geblieben; und dass dieselbe bisher thatsächlich nur unvollkommen gelöst wurde, ergiebt sich aus der vorliegenden Experimentaluntersuchung zu voller Evidenz. Dieser Misserfolg ist wesentlich zwei Ursachen zuzuschreiben. Wie zunächst gezeigt werden wird, ist die Messung tiefster Drucke, oder richtiger gesagt, des Verschwindens derselben, vermittels des Quecksilbermanometers eine unsichere und für die eigentliche Vacuumdestillation daher ungenügende Methode. Sodann gelingt es nur bei solchen Substanzen, die unter gewöhnlichem Druck sehr schwer und meist nicht ganz unzersetzt flüchtig sind, die Siedetemperatur beim völligen Vacuum mit Leichtigkeit und Schärfe zu bestimmen, da alle anderen Körper unter 0 mm entweder gasförmig sind oder die Flüchtigkeit des Aethers und Chloroforms besitzen, was die Herstellung eines grossen Vacuums natürlich sehr erschwert.

Dies vorausgeschickt, gehen wir zur Mittheilung unserer Versuche und Versuchsergebnisse über.

Zu unserer Orientirung und zur Ermittlung der erforderlichen Vorsichtsmaassregeln begannen wir mit einigen Destillationen in dem einfachen, unter Verwendung mehrerer Kautschukschläuche und Stopfen zusammengesetzten System, wie es unlängst zur Reindarstellung der Gährungsmilchsäure benutzt wurde; zwischen Destillirkolben und Quecksilberpumpe sammt Manometer war ein Chlorcalciumrohr eingeschaltet. Für die Untersuchung wurden in erster Linie solche Körper gewählt, deren Siedepunkte unter verminderten Drucken (z. B. 15 mm) bereits genau bekannt sind; handelt es sich doch namentlich auch darum, festzustellen, wie weit das nahezu vollständige Vacuum von Einfluss auf das letzte Sinken der Siedetemperaturen ist. Wir führen die zunächst erhaltenen, im Einzelfalle völlig scharfen und constanten Siedezahlen wesentlich deshalb an, um zu zeigen wie geringe Einflüsse für das Endresultat einer Vacuumdestillation von Bedeutung sein können. Der Druck ist so angegeben, wie er vermittelst eines Kathetometers an einem gut ausgekochten Manometer direct und ohne die nothwendige (s. u.) Correctur abgelesen wurde. Als Bad zum Erhitzen des Siedegefässes diente Wood'sche Legirung, die ein sehr

sauberes Arbeiten gestattet und bei Vermeidung von Ueberhitzung fast unbegrenzte Zeit brauchbar bleibt. Doch erhält man auch beim vorsichtigen Destilliren über freiem Feuer unter sonst gleichen Umständen völlig identische Werthe mit den Zahlen, die man beim Abdestilliren aus einem Metallbad beobachtet.

Nitrile, $C_nH_{2n-1}N$	Druck in mm (uncorr.)	Siedepunkte	Temperatur des Bades
Lauronitril, $C_{12}H_{23}N$ . . .	0.1—0.2	86—87°	112—116°
Myristonitril, $C_{14}H_{27}N$. . .	ca. 0.2	108—109°	134—136°
Palmitonitril, $C_{16}H_{31}N$ . .	0.1—0.2	129.5—130.5°	152°
Stearonitril, $C_{18}H_{35}N$ . . .	0.1—0.2	146—147°	165—170°

Wie für die Nitrile der höheren Fettsäuren, beobachteten wir auch für diese homologen Säuren selbst (denen noch die hochmolekulare ungesättigte Erucasäure beigefügt sein mag) schon bei den ersten Versuchen unter nicht ganz gleichen Drucken ziemlich regelmässige Siedepunktszunahmen; letztere bewegen sich für eine Zusammensetzungsdifferenz von C_2H_4 um den Betrag von etwa 18—19°.

Carbonsäuren, $C_nH_{2n}O_2$	Druck in mm (uncorr.)	Siedepunkte	Temperatur des Bades
Laurinsäure, $C_{12}H_{24}O_2$ . . .	ca. 0.1	113—114°	135°
Myristinsäure, $C_{14}H_{28}O_2$ . .	0.2—0 3	131—132°	154°
Palmitinsäure, $C_{16}H_{32}O_2$ . .	0.3—0.4	154—155°	175°
Erucasäure, $C_{22}H_{42}O_2$ . . .	ca. 0.2	191.5°	217—220°

Weiterhin wurde, aus weiter unten anzugebendem Grunde noch die Gruppe der fettaromatischen hochmolekularen Ketone einer vorläufigen Prüfung unterworfen. Das Sieden vollzog sich auch hier mit grosser Constanz, und ist das Steigen der Siedepunkte für benachbarte Homologe trotz der bereits recht klein werdenden Differenzen auf den ersten Blick ersichtlich.

Ketone, $C_nH_{2n-8}O$	Druck in mm (uncorr.)	Siedepunkte	Temperatur des Bades
Undecylphenylketon, $C_{11}H_{23}.CO.C_6H_5$.	ca. 0.1	132°	150—160°
Pentadecylphenylketon, $C_{15}H_{31}.CO.C_6H_5$	ca. 0.1	170°	ca. 200°
Pentadecyltolylketon, $C_{15}H_{31}.CO.C_7H_7$.	ca. 0.1	175—175.5°	200—205°
Pentadecylxylylketon, $C_{15}H_{31}.CO.C_8H_9$	ca. 0.1	181—181.5°	205—210°
Heptadecyltolylketon, $C_{17}H_{35}.CO.C_7H_7$	ca. 0.1	191.5°	220—225°

Die mitgetheilten Vorversuche wurden alle mit derselben Pumpe und demselben Quecksilbermanometer ausgeführt, und sind augenscheinlich untereinander sehr wohl vergleichbar. Dass aber die Er-

gebnisse von dem erreichbaren Minimum des Siedepunktes noch um ein nicht Unbedeutendes abliegen, zeigte sich, als bei weiteren, unter anhaltendem Pumpen und mit sorgfältigster Dichtung des Apparates angestellten Versuchen, die uns längere Zeit beschäftigten, die Siedetemperaturen noch merklich fielen. So sank beispielsweise der Siedepunkt der Palmitinsäure auf 141—142°, das neue, hierbei benutzte Quecksilbermanometer zeigte aber in Folge einer nicht unbeträchtlichen Capillardepression den scheinbaren Druck von 0.3 mm an, indessen in Wirklichkeit und nach dem hellen Anschlagen des in der Pumpe hinabfallenden Quecksilbers zu urtheilen, war der Druck viel geringer. Nun ist man ja in der Lage, diese Manometerablesungen durch Messungen zur Bestimmung der Depression zu corrigiren. Es muss das aber in jedem einzelnen Falle mit Schärfe geschehen, und ist deshalb für den praktischen Gebrauch im Laboratorium recht unbequem. Wir haben daher ein Manometer benutzt, dessen Schenkel nach Hittorf je 30 mm weit waren, ersahen jedoch sehr bald, dass auch an diesem selbst mit einem brauchbaren Kathetometer ganz tiefe Drucke nicht mehr erkannt werden konnten.

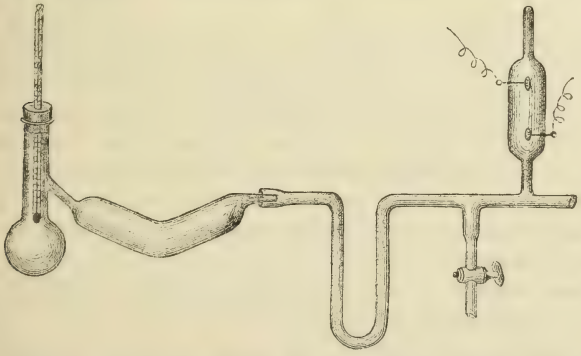
Zudem handelte es sich für uns darum, nicht nur auf 0.1—0.4 mm, sondern so tief als möglich mit dem Druck und der Siedetemperatur hinabzusteigen, also geradezu unter nicht mehr ablesbaren Drucken zu arbeiten. Die Erreichbarkeit dieses Zieles war aber nun für die geprüften hochmolekularen Ketone, die der Eine von uns (diese Berichte **19**, 2982; **21**, 2266) dargestellt hat, schon von vorneherein höchst unwahrscheinlich, denn das untersuchte Pentadecyltolylketon war genau dasselbe Präparat, von welchem Herr Lenard[1]) eine Probe erhalten hatte, welche er als phosphorescenzfähiges Reagenz bei Ausführung seiner schönen Versuche über Kathodenstrahlen selbst in Räumen benutzen konnte, die Materie nur mehr in jener äussersten Verdünnung enthielten, in welcher alle bekannten Wirkungen derselben verschwinden. Unzweifelhaft war also ein so weitgehendes Vacuum, wie es dasjenige des Kathodenlichts ist, in Gegenwart dieses Ketons und somit wohl auch der übrigen obengenannten Substanzen möglich. Man durfte von vorneherein annehmen, dass der destillirte Körper bei hinreichender Abkühlung bis auf die letzte Spur in der Vorlage erstarren und ein im Apparat über den Dämpfen vorhandenes Vacuum nicht durch weitergehende Dämpfe stören würde. Wir zögerten daher nicht, die obigen Versuche, sobald wir einen Ueberblick über dieselben hatten, als noch ungenügend zu betrachten und nach Anbringung einiger Aenderungen am Apparat, die nachstehend angegeben werden sollen, wieder von vorn anzufangen. Zunächst hatte die im Steigrohr der Pumpe immer wieder zu hebende Quecksilbersäule

[1]) Wied. Ann. **51**, 230 ff. (1894).

eine zu beträchtliche Höhe gehabt, und konnte daher die Hebung nicht mit derjenigen Schnelligkeit (1—2 Secunden) vor sich gehen, welche bei angenähertem Eintritt des grossen Vacuums nach früheren Erfahrungen zur Erzielung der höchsten Wirksamkeit der Pumpe erforderlich ist; dieser Umstand liess sich durch einfaches Höhersetzen des Luftzutrittsrohrs beseitigen. Ferner war, wie bei den früheren Milchsäuredestillationen (wo dieses wegen der Wasserabspaltung nothwendig erschien), zwischen dem Destillationsapparat und dem Manometer ein Chlorcalciumrohr mit lockeren Wattepfropfen eingeschaltet gewesen, um jede Möglichkeit einer Stauung von Dampfspuren — die, längere Zeit fortgesetzt, einen etwas höheren Druck im Siedeapparat, gegenüber dem durch das Manometer angezeigten, veranlassen kann — zu beseitigen, wurde für die Folge dies Chlorcalciumrohr weggelassen. Bei Eiskühlung der Vorlage kommen auch dann für Substanzen die im Vacuum bei 100° und darüber sieden, keine den Gang des Versuchs störenden Dampfmengen in die direct vermittelst eines Glasrohrs angeschlossene und continuirlich arbeitende Quecksilberpumpe. Wo Luft und Gase ganz fehlen, ist offenbar die Bildung von schwer condensirbaren Bläschen und Nebeln, welche bei der gewöhnlichen Destillation häufig sehr stört, nicht möglich, und bei hinreichender Abkühlung bleibt das Destillat, flüssig oder erstarrt, bis auf schwer wahrnehmbare Spuren vollständig in der Vorlage zurück. Neben der Abkühlung der Vorlage besteht ein kleiner Kunstgriff, um das Uebergehen von Dämpfen in die Pumpe zu vermeiden und damit auch den Druck auf ein äusserstes Minimum zu reduciren, darin, dass man von Anfang an eine kleine Substanzmenge in die Vorlage giebt, und womöglich in dünner Schicht an deren Wandung erstarren lässt. Eine solche Schicht übt augenscheinlich auf geringe Dampfspuren, namentlich zu Anfang des Versuchs, eine grössere Anziehung aus, als die nackten Glaswände das thun.

Bei Innehaltung derartiger Vorsichtsmaassregeln haben die Versuche die oben geäusserte Erwartung bestätigt, denn der vor den Dämpfen der siedenden Substanz lagernde Druck erwies sich in der That als verschwindend klein. Die in jüngster Zeit in den Vordergrund des Interesses gerückten Untersuchungen über Kathodenstrahlung und die wohlbekannte Anordnung des Lenard'schen Apparates führte zu dem Gedanken, zur möglichst genauen und bequemen Ermittelung der vor den Dämpfen vorhandenen Verdünnung zwischen Destillationsapparat und Quecksilberpumpe eine Hittorf'sche Röhre einzuschalten. Eine solche Röhre kann man in sehr einfacher Weise herstellen aus cylindrischen, 6 cm langen und 2 cm weiten Glasröhren, in die man in Scheibchen endigende Platinelektroden in einer Distanz von 3 cm einschmilzt; da die jedesmalige Prüfung sehr kurz dauert, bleibt dieser äusserst einfache (natürlich auch durch bessere Röhren ersetz-

)are) Apparat recht lange brauchbar. Licht giebt er bereits bei Anwendung eines Bunsen'schen Elements und eines ganz kleinen Ruhmkorff'schen Funkeninductors. Sobald sich das apfelgrüne Kathodenlicht an den Wänden des Glases zeigt, musste in den der Pumpe zunächst (also vor den Dämpfen des siedenden Körpers) liegenden Theilen des Apparats die dem Kathodenlicht entsprechende, ausserordentlich weitgehende Verdünnung (etwa ein Millionstel Atmosphärendruck) eingetreten sein. Eine längere Reihe von Versuchen hat uns stets das Kathodenlicht in gleicher Weise gezeigt und dargethan, dass so ein für Vacuumdestillationen ausserordentlich bequemer Ersatz des zuletzt nichts mehr sagenden Quecksilbermanometers gegeben ist, und auch von anderer Seite wurde, soviel wir wissen, mit Erfolg dasselbe Princip verwerthet. Wir müssen jedoch hier anschliessend gleich bemerken, dass Hittorf 1869 einen ähnlichen Weg zur Erkennung grosser Verdünnungen einschlug, indem er in den Stromkreis seiner Röhre ein Galvanometer einschaltete und den wachsenden Widerstand maass, denn der Strom bei zunehmender Verdünnung erfährt[1]). Eine solche Methode ist natürlich genauer, als die blosse Beobachtung von Licht und Farbe; doch haben wir uns bisher im Interesse der Einfachheit auf das letztere Verfahren, das nur wenige Secunden beansprucht, beschränkt.



Wie einfach unser Verfahren sich bei sehr hoch (im Kathodenlichtvacuum oberhalb ca. 80°) siedenden Körpern gestaltet, zeigt die beistehende Figur. Für die Siedepunktsbestimmungen, die im Nachstehenden mitgetheilt sind, bedienten wir uns stets eines Destillirkolbens von ca. 15 c.c. Inhalt. Das Thermometer war so eingesetzt, dass es sich 20—30 mm über der siedenden Flüssigkeit befand, so dass über der Quecksilberkugel bis zum Abflussrohr eine Dampfsäule von 25—30 mm Höhe war, und die Dämpfe noch weitere 35—40 mm hoch stiegen. Letzteres wurde übrigens bei flottem Destilliren auch stets innegehalten, wenn der Hals des Kolbens noch

[1]) Pogg. Ann. 136, 26.

einige Centimeter höher war, wodurch der Kautschukpfropfen geschont wurde. Sämmtliche Destillationen sind sonach mit einer Dampfsäule von 60—70 mm Höhe über der Thermometerkugel ausgeführt worden. Der Destillirkolben steht durch Kautschukschlauch oder durch einen Schliff mit einer Glasröhre in Verbindung, an welche die Hittorf'sche Röhre in der gezeichneten Weise angeschmolzen ist; die Vacuumablesung wird somit im Destillirapparat selbst ausgeführt und man kann sicher sein, dass über den destillirenden Dämpfen stets der gleiche, fast verschwindende Druck sich befindet. Für die Bestimmung wurden jedesmal 3—4 g Substanz eingefüllt, und der Versuch abgebrochen, sobald sich noch etwa 1 g Substanz im Kolben befand. Die Vorlage bedeckten wir mit nassem Fliesspapier und Eisstücken, was in allen mitgetheilten Fällen zur vollständigen Condensation ausreicht. Man hat sich den Apparat rechts in Verbindung mit einer Babo'schen Pumpe zu denken, an welch' letztere ein ohne besondere Sorgfalt gefülltes Quecksilbermanometer angeschlossen sein kann. Letzteres kann bei der ersten Einstellung mit Kathodenlicht leicht für spätere Ablesungen mit Nullpunkt versehen werden, und dient lediglich dazu, den Gang der Pumpe zu controlliren und etwaige grössere Störung ohne Zeitverlust anzuzeigen[1]).

[1]) Sämmtliche Versuche wurden mit dem von mir ausprobirten, bei richtiger Herstellung und Benutzung trotz seiner Einfachheit den weitesten Ansprüchen genügenden von Babo'schen Modell ausgeführt. Das nach Absendung obiger Mittheilung ausgegebene letzte Heft dieser Berichte enthält (S. 1143) Versuche von Precht, der die von ihm mit einer in den Aussentheilen unwesentlich abgeänderten Babo'schen Pumpe erreichte Leere vermittelst eines Mac Leod'schen Manometers bestimmt hat und die Pumpe gleichfalls empfiehlt. Das von Precht verwendete gewöhnliche Hahnfett aus weissem Wachs und Paraffinöl hat mich nur wenig befriedigt; unsere Untersuchung giebt übrigens ziffernmässig ein ganz klares Bild von der grossen Flüchtigkeit der Kohlenwasserstoffe des Paraffinöls im Vacuum. Wir haben daher stets weisses Wachs und Adeps lanae (die man ev. vorher noch raffiniren könnte) zusammengeschmolzen, für Temperaturen oberhalb 15° im Verhältniss 2 : 1; man bekommt so ein dem weichen Adeps lanae für sich allein an Zähigkeit wesentlich überlegenes Hahnfett von vorzüglichster Qualität, das hiermit für die verschiedensten Zwecke warm empfohlen sei. Die von Precht vorgeschlagene Abänderung — zwei grosse Schliffe und ein Hahn an Stelle der von innen unter schwachem Erwärmen leicht gefetteten Kautschukverbindungen für das äusserste Rohr — giebt der Pumpe zwar ein eleganteres Aussehen, vertheuert sie aber auch; dem Chemiker, der seinen Destillirapparat nach dem Gebrauch öffnet und seinen Exsiccator nach der Evacuirung verschliesst, ist diese Aenderung entbehrlich. Statt des von Precht (bei b der Figuren) beibehaltenen Kautschuks, der das Quecksilber stark berührt, haben wir immer einen kleinen, zwischen die Röhren eingeschobenen Kork benutzt. F. K.

In der Fettreihe sind hauptsächlich die hochmolekularen Glieder der homologen Reihen ein geeignetes Material für Destillationen im grossen Vacuum. Dass dem so ist, ergiebt sich ohne Weiteres aus der Thatsache, dass schon das Hexadecan $C_{16}H_{34}$, welches unter Atmosphärendruck bei 287.5° siedet, im Vacuum des Kathodenlichts die Flüchtigkeit und den ungefähren Siedepunkt des Chloroforms (63°) besitzt. Für unsere Beobachtungen konnten wir durchweg die Originalpräparate, welche der Eine von uns bei früheren Arbeiten dargestellt hat, benutzen.

Normalparaffin	Sdp. im Vacuum	Differenz der Sdp. bei 0 mm u. 15 mm	Sdp. bei 15 mm	Bemerkungen
Heptadecan, $C_{17}H_{36}$ . . .	81°	89°	170°	Synthetisch
Octadecan, $C_{18}H_{38}$ . . .	98°	83.5°	181.5°	Aus Paraffin
Nonadecan, $C_{19}H_{40}$ . . .	111°	82°	193°	Ebenso
Eicosan, $C_{20}H_{42}$	121°	84°	205°	Ebenso
Heneicosan, $C_{21}H_{44}$ . . .	129°	86°	215°	Ebenso
Docosan, $C_{22}H_{46}$	136.5°	88°	224.5°	Ebenso
Tricosan, $C_{23}H_{48}$	142.5°	91.5°	234°	Synthetisch
Heptacosan, $C_{27}H_{56}$ . . .	172°	98°	270°	Synthetisch
Hentriacontan, $C_{31}H_{64}$ . .	199°	103°	302°	Synthetisch
Dotriacontan, $C_{32}H_{66}$ . .	205°	105°	310°	Synthetisch

Sämmtliche Bestimmungen der höheren Normalparaffine wurden nur einmal in einem Bad von leichtflüssigem Wood'schen Metall ausgeführt, ausgenommen das Eicosan, welches des Vergleichs halber ausserdem noch über directer kleiner Flamme abdestillirt worden ist. Ein in das Metallbad gestelltes Thermometer zeigte bei der lebhaften Destillation des Heptadecans $C_{17}H_{36}$ eine Badtemperatur von ca. 94°, bei derjenigen des Dotriacontans $C_{32}H_{66}$ eine ebensolche von ca. 232° an, woraus ersichtlich ist, dass die erforderliche Badtemperatur den jedesmaligen Siedepunkt um so mehr übertrifft, je höher der letztere und das Molekulargewicht sind. Es macht einen eigenthümlichen Eindruck, die festen und unter gewöhnlichem Luftdruck kaum mehr flüchtigen Paraffine schon bei einer so geringen Erwärmung und so niedrigem Thermometerstand in die lebhafteste Verdampfung kommen zu sehen. Die Wände des Gefässes bedecken sich mit starken Schlieren und das Destillat condensirt sich gleich darauf in der Vorlage zu einer dickflüssigen, rasch erstarrenden Masse. Hier ist der Verbleib des Destillats ein vollständiger, denn die unmittelbar daneben befindliche Prüfungsröhre zeigte das Kathodenlicht mit völliger Reinheit und Constanz.

Bemerkenswerth sind die ohne Weiteres erhaltenen sehr regelmässigen Differenzen zwischen den Siedepunkten der benachbarten Homologen, bei deren Anblick es fast so aussieht, als sei es leichter,

Siedepunkte in einem völlig evacuirten Gefässe zu bestimmen denn unter gewöhnlichem aber wechselnden Luftdruck. Ebenso bemerkenswerth, wie dieses Resultat, und ebenso wichtig für die praktische Anwendung der Vacuumdestillation ist ferner das ganz bedeutende Sinken der Siedetemperaturen unter die bei 15 mm beobachteten Werthe, indem z. B. das Nonadecan im Vacuum 82° tiefer siedet als bei 15 mm, und 219° tiefer, wie unter gewöhnlichem Druck, das Dotriacontan im Vacuum sogar noch volle 105° tiefer übergeht, wie bei 15 mm. Aus den Beobachtungen berechnet sich ferner ohne Mühe, dass das Pentadecan $C_{15}H_{32}$ bei Sommerhitze gasförmig ist, das Tetradecan $C_{14}H_{30}$ schon bei Zimmertemperatur; und somit geht raffinirtes Petroleum im Vacuum in ein Gemisch von Gasen über.

Von ganz besonderen Interesse sind die Siedepunkte der höheren Fettsäuren, welche im Vacuum der Babo'schen Pumpe, bei flotter Destillation unter reichlicher Bespülung der Kolbenwände mit condensirter Flüssigkeit, und ziemlich raschem Abtropfen ebenderselben von der Thermometerkugel wesentlich tiefer sieden, als man das nach den in dieser Richtung vorliegenden Angaben hätte erwarten dürfen; die unter gewöhnlichem Druck nicht mehr unzersetzt kochende Laurinsäure hat im Vacuum fast die Siedetemperatur der Ameisensäure.

Höhere Fettsäuren	Sdp. im Vacuum	Differenz der Sdp. bei 0 mm u. 15 mm	Sdp. unter 15 mm
Laurinsäure, $C_{12}H_{24}O_2$ . . .	102—102°	74°	176°
Myristinsäure, $C_{14}H_{28}O_2$ . .	121—122°	75.5°	196.5°
Palmitinsäure, $C_{16}H_{32}O_2$ . .	138—139°	77°	215°
Stearinsäure, $C_{18}H_{36}O_2$ . . .	154.5—155.5°	78°	232.5°

Mit ziemlicher Sicherheit lässt sich aus diesen Versuchsergebnissen der Siedepunkt der Arachinsäure, $C_{20}H_{40}O_2$, deren Destillation selbst unter 15 mm keine sehr glatte mehr ist, als im Vacuum bei 170° liegend berechnen; der Siedepunkt der Caprinsäure, $C_{10}H_{20}O_2$, wird ebenso — bei entsprechendem Arbeiten im Vacuum — bei ca. 81—82° gefunden werden, derjenige des Caprylsäure, $C_8H_{16}O_2$, bei ca. 60° u. s. w.

Auch für einige Derivate der Fettsäuren, ihre Amide und Nitrile, wurde der Siedepunkt beim Vacuum des Kathodenlichts festgestellt.

Zusammensetzung	Sdp. im Vacuum	Sdp. unter vermindertem Druck
Myristamid, $C_{14}H_{29}NO$	135—136°	217° bei 12 mm
Palmitamid, $C_{16}H_{33}NO$	152—153°	ca. 235° bei 12 mm (nicht unzersetzt)
Stearamid, $C_{18}H_{37}NO$.	168—169°	ca. 250° bei 12 mm (nicht unzersetzt)
Myristonitril, $C_{14}H_{27}N$	86°	169° bei 13 mm
Palmitonitril, $C_{16}H_{31}N$	108°	193° bei 13 mm
Stearonitril, $C_{18}H_{35}N$.	128°	214° bei 13 mm

Der geringe Einfluss verschiedenartiger Radicale auf die Eigenschaften des Gesammtmoleküls in einer Gruppe hochmolekularer heterologer Substanzen zeigt sich deutlich aus einer Zusammenstellung der für die Stearinsäuregruppe beobachteten Siedetemperaturen: Octadecan, $C_{18}H_{38}$, Sdp. 98°; Stearonitril, $C_{18}H_{35}N$, Sdp. 128°; Stearinsäure, $C_{18}H_{36}O_2$, Sdp. 154.5°; Stearamid, $C_{18}H_{37}NO$, Sdp. 168°.

Vorläufige Siedepunktsbestimmungen wurden für käuflichen Cetylalkohol, für Hexadecylchlorid und Hexadecyljodid ausgeführt.

Zusammensetzung	Sdp. im Vacuum	Differenz der Sdp. bei 0 mm u. 15 mm	Sdp. unter 15 mm
Cetylalkohol, $C_{16}H_{34}O$	119°	70.5°	189.5°
Cetylchlorid, $C_{16}H_{33}Cl$	113°	—	—
Cetyljodid, $C_{16}H_{33}J$	128°	83°	211°

Von grösserem praktischen Interesse, wie für die »gesättigten« und verhältnissmässig beständigen Fettkörper, ist die Destillation im grossen Vacuum jedenfalls für ungesättigte, gegen hohe Temperaturen und den Luftsauerstoff weit empfindlichere Substanzen. Mit Rücksicht auf die leichte Zugänglichkeit dieser Säuren und auf die genauen Siedepunktsbestimmungen, die von Krafft und Nördlinger (diese Berichte 22, 816) ausgeführt wurden, haben wir in dieser Richtung zunächst einige Glieder der Oelsäurereihe untersucht.

Ungesättigte Säuren, $C_nH_{2n-2}O_2$	Sdp. im Vacuum	Differenz der Sdp. bei 0 mm u. 15 mm	Sdp. unter 15 mm
Oelsäure, $C_{18}H_{34}O_2$	153°	79.5°	232.5°
Elaïdinsäure, $C_{18}H_{34}O_2$	154°	80°	234°
Erucasäure, $C_{22}H_{42}O_2$	179°	85°	264°
Brassidinsäure, $C_{22}H_{42}O_2$ . . .	180°	85°	265°

Die Brassidinsäure wurde zur grösseren Sicherheit zweimal an verschiedenen Pumpen und mit anderen Thermometern mit gleichem Ergebniss geprüft, die anderen Bestimmungen nur einmal gemacht. Auch so zeigen dieselben eine ebenso grosse Regelmässigkeit wie die unter dem Druck von 15 mm gefundenen Siedepunkte: die isomeren Säuren haben auch im Vacuum nahezu denselben Kochpunkt, und siedet jedesmal die etwas tiefer schmelzende Säure auch etwas tiefer.

Unter den höheren Homologen der Oxalsäure sind die leicht zugänglichen Glieder, Korksäure, Azelaïnsäure und Sebacinsäure im Vacuum des Kathodenlichts destillirt worden; die Siedetemperaturen dieser Bicarbonsäuren überragen nur um Weniges deren hochliegende

Schmelzpunkte, bleiben jedoch von der bekannten eigenthümlichen Periodicität dieser letzteren scheinbar unberührt und steigen ganz regelmässig.

Bicarbonsäuren, $C_nH_{2n-2}O_4$	Siedepunkte im Vacuum	Differenz der Sdp. bei 0 mm und 15 mm	Siedepunkt unter 15 mm
Korksäure, $C_8H_{14}O_4$	152.5°	77.5°	230°
Azelaïnsäure, $C_9H_{16}O_4$	158°	79°	237°
Sebacinsäure, $C_{10}H_{18}O_4$ . . .	164°	79.5°	243.5°

Von den Siedepunktsbestimmungen aromatischer Substanzen, die wir bisher ausgeführt haben, sollen nachstehend eine Anzahl mitgetheilt werden. Auch hier erschien es als sachgemässestes Vorgehen, die neue Destillationsmethode an einer Reihe hochmolekularer, aber schon in Bezug auf ihre Flüchtigkeit im Vacuum der Wasserluftpumpe bekannter Substanzen zu erproben. Selbstverständlich sinken die Kochpunkte gleichfalls sehr bedeutend, sodass z. B. Triphenylmethan, $C_{19}H_{16}$, das unter gewöhnlichem Luftdruck bei 359° siedet, im Vacuum des Kathodenlichts schon bei 132° überdestillirt (Temperatur des Metallbads ca. 150°). Benzil, $C_6H_5 . CO . CO . C_6H_5$, kocht im grossen Vacuum bei 104—105°, während unter einem Druck von 12 mm der verhältnissmässig hohe Siedepunkt 188° beobachtet wurde; und das Thermometer zeigt, wenn es in die Dämpfe des lebhaft ins Vacuum der Babo'schen Pumpe hineinsublimirenden Benzoïns, $C_6H_5 . CO . CH(OH) . C_6H_5$ eintaucht, dessen Verflüchtigungstemperatur mit ca. 108° an, während derselbe Körper, nachdem er bei 137° geschmolzen ist, unter dem doch schon recht geringen Druck von 12 mm erst bei ca. 194° kocht. Wie man daraus ersieht, beginnt auch in der aromatischen Reihe das Gebiet derjenigen Substanzen, die bei gewöhnlicher Temperatur nach Wegnahme des Luftdrucks noch nicht vergast sind, erst verhältnissmässig hoch. Von den Homologen des Benzols sind im grossen Vacuum sogar erst diejenigen bequem destillirbar, die der Eine von uns vor mehreren Jahren (diese Berichte 19, 2983) dargestellt hat.

Benzolhomologe C_nH_{2n-6}	Sdp. im Vacuum	Differenz der Sdp. bei 0 mm und 15 mm	Sdp. bei 15 mm
Hexadecylbenzol, $C_6H_5 . C_{16}H_{33}$.	136—137°	94°	230°
Dimethylhexadecylbenzol, $C_6H_3(CH_3)_2 . C_{16}H_{33}$	149°	101°	250°
Trimethylhexadecylbenzol, $C_6H_2(CH_3)_2 . C_{16}H_{33}$	154—155°	104°	258°
Octadecylbenzol, $C_6H_5 . C_{18}H_{37}$.	147°	102°	249°

Der dritte Kohlenwasserstoff dieser Gruppe entsteht aus Monobrommesitylen und Cetyljodid vermittelst Natrium; es wächst hierbei das bei 163° siedende Mesitylen, $C_6H_3(CH_3)_3$, um das Radical $C_{16}H_{32}$, und doch verschwindet der Einfluss dieser grossen Gruppe (die für sich als freies Hexadecylen unter Luftdruck bei 285° siedet) auf den Siedepunkt vollständig, wenn man das Product, das Trimethylhexadecylbenzol, im Vacuum destillirt, wo es bei 154—155° kocht. Man sieht an diesem Beispiel sehr deutlich den gewaltigen Einfluss, den der Luftdruck auf die Erscheinungen an der Erdoberfläche ausübt. Anschliessend an die Kohlenwasserstoffe sind auch einige analog constituirte, anfangs bereits genannte Ketone im Vacuum des Kathodenlichts auf ihren Siedepunkt geprüft worden.

Gemischte Ketone	Sdp. im Vacuum	Differenz der Sdp. bei 0 mm und 15 mm	Sdp. bei 15 mm
Pentadecylphenylketon, $C_6H_5 . CO . C_{15}H_{31}$	155°	96°	251°
Pentadecylparatolylketon, $CH_3 . C_6H_4 . CO . C_{15}H_{31}$	160°	102°	262°
Pentadecylxylylketon, $(CH_3)_2C_6H_3 . CO . C_{15}H_{31}$	164°	105°	269°
Heptadecylparatolylketon, $CH_3 . C_6H_4 . CO . C_{17}H_{35}$	174°	104°	278°

Vergleicht man in den beiden vorstehenden Tabellen die Siedepunktserniedrigungen für die höheren Benzolhomologen mit den für die höheren gemischten Ketone gefundenen, so gewahrt man eine gute Uebereinstimmung sowohl des Betrages, wie auch der Richtung in welcher sich diese Erniedrigungen bewegen.

Endlich mögen für diesmal noch die Siedetemperaturen einiger hochsiedender Schwefelverbindungen, die uns von früheren Versuchen her gerade zur Verfügung standen, mitgetheilt werden.

Aromatische Schwefelverbindungen	Siedepunkte im Vacuum	Differenz der Sdp. bei 0 mm und 15 mm	Siedepunkte unter 15 mm
Sulfobenzid, $C_6H_5 . SO_2 . C_6H_5$ . .	140°	90°	230°
$\alpha\alpha$-Dinaphtylsulfid, $C_{10}H_7 . S . C_{10}H_7$	197—198°	93°	290°
$\beta\beta$-Dinaphtylsulfid, $C_{10}H_7 . S . C_{10}H_7$	201—202°	94°	295—296°
$\beta\beta$-Dinaphtylsulfon, $C_{10}H_7 . SO_2 . C_{10}H_7$	245°	—	—

Die Beobachtung anderer aromatischer, sowie heterocyklischer Verbindungen ist im Gange, und sollen deren Ergebnisse gelegentlich mitgetheilt werden. In sehr zahlreichen Fällen, da nämlich, wo bei nicht sehr bedeutender Molekulargrösse die Schmelztemperatur hoch

liegt, tritt Verflüchtigung unterhalb des Schmelzpunktes ein — der Körper sublimirt. Dasselbe zeigt sich übrigens häufig in der Fettreihe, z. B. um hier neben den letztgenannten Verbindungen nur noch eine schwefelhaltige Substanz zu erwähnen, beim Sulfonal (Schmp. 126°), das in einem kleinen Apparat von den früher angegebenen Dimensionen im Vacuum schon bei 105 — 106° sublimirt. Die scharfe Feststellung einer Sublimationstemperatur ist indessen weniger leicht als die Bestimmung eines Siedepunktes, und zur experimentellen Beantwortung der Frage, was mit den Körpern nach Entfernung des Luftdruckes in der Wärme geschieht, kennt daher die Chemie keine geeigneteren Verbindungen, als die tiefschmelzenden und hochsiedenden aliphatischen Verbindungen, welche der Eine von uns dargestellt hat. Dass die bisher an etwa 40 Substanzen gefundenen Resultate überraschender Natur sind, wird demjenigen, der die Probleme der Molekularphysik näher kennt, nicht entgehen; hierzu sei einstweilen bemerkt: Diese Resultate bilden nur eine Consequenz der früheren Arbeiten auf dem Gebiet der hochmolekularen Fettkörper, jedoch wäre ihre volle theoretische Ausnutzung heute noch verfrüht.

Andererseits glauben wir die von uns zum Zweck der Vacuumdestillation befolgte Arbeitsmethode mit ihren bisherigen Resultaten deshalb schon jetzt mittheilen zu dürfen, weil dieselbe mit den denkbar einfachsten Apparaten ein bisher dem Laboratorium verschlossenes Gebiet für Jedermann zugänglich macht; unter den bekannten Destillationsmethoden steht sie für geeignete Substanzen an Sicherheit der Ausführung wie der Resultate hinter keiner anderen zurück, und erscheint daher sehr wohl als Hülfsmittel zur Erweiterung unserer Kenntnisse über die bisher gesteckten Grenzen geeignet.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

---

236. F. Krafft und A. Strutz: Ueber das Verhalten seifenähnlicher Substanzen gegen Wasser.

[V. Mittheilung.]

(Eingegangen am 28. April.)

In der letzten Mittheilung über diesen Gegenstand (diese Berichte 28, 2573) wurde gezeigt, dass die Natronsalze der höheren Fettsäuren in wässriger Lösung oberhalb ganz bestimmter Wärmegrade das Verhalten colloïdal gelöster Substanzen besitzen. Wurde demgemäss in siedendem Wasser, dessen Temperatur mit Hülfe eines Normalthermometers sich unter den bekannten Vorsichtsmaassregeln bis auf etwa tausendstel Grad einstellen liess, ein nicht zu

geringes Quantum (20—25 pCt. vom Gewicht des Wassers) Natriumpalmitat, Natriumstearat oder Natriumoleat aufgelöst, dann blieb auch nach der Lösung der Siedepunkt der concentrirten Seifenlösung unverändert derjenige des zu ihrer Herstellung verwendeten reinen Wassers. Wenn verdünnte Seifenlösungen noch mehr oder minder merkliche Siedepunktserhöhungen zeigten, so war das jedenfalls zum Theil eine Folge der in den ersten Mittheilungen (diese Berichte **27**, 1747) näher untersuchten hydrolytischen Spaltung der Seifen durch Wasser. Dieselbe hydrolytische Zerlegung zeigte sich dagegen bei den ersten Gliedern der homologen Reihe, die geprüft wurden, nämlich dem Natriumacetat, Natriumpropionat und Natriumcapronat noch mit voller Deutlichkeit, indem bei diesen Salzen nach ihrer Lösung die sehr bedeutenden Erhöhungen der Siedepunkte, sowohl für verdünntere, wie concentrirte Lösung auf eine Spaltung der Salze im Sinne der Gleichung: $C_2H_3O_2Na + H_2O = C_2H_4O_2 + NaOH$ schliessen lassen. Eine Mittelstellung zwischen den tieferen und höheren Gliedern der Reihe nahmen das Nonylat und Laurinat ein. Die nachfolgende Tabelle stellt einige Ergebnisse der betreffenden Messungen übersichtlich zusammen.

Natronsalze, $C_nH_{2n-1}O_2Na$	Subst. auf 100 Th. Wasser	Scheinb. Mol.-Gew.	Ber. Mol.-Gew.	$\frac{\text{Scheinb. Mol.-Gew.}}{\text{Ber. Mol.-Gew.}}$
Natriumacetat, $C_2H_3O_2Na$	0.9	50.5	82	0.6
	25.2	40.3		0.5
Natriumpropionat, $C_3H_5O_2Na$	3.8	51.7	96	0.6
	19.8	46.2		0.5
Natriumcapronat, $C_6H_{11}O_2Na$	3.5	72.8	138	0.52
	20.6	77.9		0.56
Natriumnonylat, $C_9H_{17}O_2Na$	3.4	144.1	180	0.8
	20.4	285.5		1.58
Natriumlaurinat, $C_{12}H_{23}O_2Na$	3.3	474	222	2.13
	16.1	507		2.28
Natriumpalmitat, $C_{16}H_{31}O_2Na$	16.4	ca. 1060	278	ca. 4
	25	nähert sich ∞		nähert sich ∞
Natriumstearat, $C_{18}H_{35}O_2Na$	ca. 16	ca. 1500	306	ca. 5
	27	nähert sich ∞		nähert sich ∞
Natriumoleat, $C_{18}H_{33}O_2Na$	26.5	nähert sich ∞	304	nähert sich ∞

In Alkohol gelöste Seifen zeigen bekanntlich neutrale Reaction und werden somit durch dieses Lösungsmittel nicht zersetzt, wie durch Wasser. Es erschien daher von Interesse, einen vergleichenden Siedeversuch mit dem ölsauren Natron auszuführen, das sich auch schon wegen seiner grösseren Löslichkeit hierzu mehr eignet, als das Palmitat oder Stearat. Der Versuch konnte natürlich nur so lange fortgesetzt werden, als die eingetragenen, im Vacuumexsiccator getrockneten Pastillen des Natriumoleats sich innerhalb gemessener Zeit noch im siedenden Alkohol auflösten.

Natriumoleat, $C_{18}H_{33}O_2Na = 304$.

g Alkohol	g Substanz	Siedepunkt-erhöhung	Mol.-Gew. (uncorr.)	Bemerkungen
19.1	0.9575	0.086°	670.2	Die siedende Lösung
19.1	2.2380	0.205°	656.9	schäumte fast nicht.
19.1	3.1455	0.316°	599.2	

Wie man sieht, hat das Natriumoleat in alkoholischer Lösung den Charakter eines wahren Colloïds eingebüsst, indem ansehnliche Siedepunktserhöhungen beobachtet wurden. Will man die gefundenen Werthe als eine Molekulargewichtsbestimmung auffassen, so sprechen sie noch am ehesten zu Gunsten von Doppelmolekülen $2\,C_{18}H_{33}O_2Na = 608$. An und für sich hat die Existenz solcher Doppelmoleküle auch nichts Unwahrscheinliches, da man ja neben den neutralen Salzen der Fettsäuren noch die sauren kennt, z. B. das Kaliumbiacetat, $C_2H_3O_2K \cdot C_2H_4O_2$, das Natriumbistearat, $C_{18}H_{35}O_2Na \cdot C_{18}H_{36}O_2$, das Natriumbioleat, $C_{18}H_{33}O_2Na \cdot C_{18}H_{34}O_2$ (diese Berichte 27, 1753) u. s. f. Man kann annehmen, dass die Ursache, welche das Molekül in den sauren Salzen zusammenhält und auch schon die bekannte »anormale« Molekulargrösse der freien Säuren bewirkt, in dem ungesättigten Charakter der Carboxylgruppe zu suchen sei. Jedenfalls hat die Frage nach der bimolekularen Natur der neutralen Salze der Carbonsäuren das Aussehen eines nicht uninteressanten Problems.

Soviel war, in Uebereinstimmung mit bekannten Thatsachen, durch die Prüfung des Natriumoleats in alkoholischer Lösung entschieden: das Wasser ist, wenigstens unter gewöhnlichem Druck, zur Bildung colloïdaler Seifenlösungen ebenso nothwendig, als die Seife selbst.

Die Natur der wässrigen Seifenlösungen, trotz ihrer zahlreichen Berührungspunkte mit Physik und Chemie bis vor Kurzem ganz räthselhaft, ist durch die vorausgehenden Untersuchungen im Wesentlichen aufgeklärt worden. Es handelte sich nunmehr darum, zu zeigen, dass die an jenen Verbindungen gemachten Wahrnehmungen allgemeine Gültigkeit haben. Wir wählten hierfür ein schön krystallisirendes Salz, das in seiner Zusammensetzung geradezu als eine Umkehrung der Seifen, speciell des Natriumpalmitats, $C_{16}H_{31}O \cdot ONa$, betrachtet werden kann: das Hexadecylaminchlorhydrat, $C_{16}H_{33} \cdot NH_2 \cdot HCl$ (diese Berichte 22, 812), dargestellt durch Reduction des in Alkohol gelösten Palmitonitrils vermittelst Natrium und nachherigen Zusatz von Salzsäure. Während in den Seifen die Base anorganisch, die Säure organisch ist, hat man umgekehrt im Hexadecylaminchlorhydrat ein Salz vor sich, dessen Base organisch, dessen Säure anorganisch ist. Wenn dieser leicht zugängliche, aus flüchtigen

Componenten gebildete Körper, über dessen Molekularformel kein Chemiker einen Augenblick im Zweifel sein kann, sich in wässriger Lösung den eigentlichen Seifen gleich, d. h. wie ein Colloïd verhielt, dann durfte man annehmen, dass die Frage nach den Colloïden, also das Problem der organisirten Gebilde, seine bisherige Unnahbarkeit verlieren werde.

Das Hexadecylaminchlorhydrat $C_{16}H_{33} . NH_2 . HCl$ zeigt in heisser wässriger Lösung vollkommen das Verhalten einer Colloïdsubstanz. Es scheint uns am einfachsten, den bezüglichen Versuch unverändert aus unserem Tagebuch wiederzugeben. Im Siederohr befinden sich 17.17 g siedendes Wasser; das abgekürzte Normalthermometer steht um 11 Uhr bereits seit längerer Zeit auf 1.660° (Fernrohrablesung) ein. Das aus Aetherweingeist krystallisirte, völlig trockene Salz war in cylindrische Pastillen von mittlerer Festigkeit gepresst worden, die wie gewöhnlich durch den Rückflusskühler ins Siederohr hineingeschoben wurden.

I. Erster Einwurf 0.5535 g. Das Thermometer stand ein bei 1.680° um 11 Uhr 10; constant bei lebhaftem Sieden bis 11.20. II. Zweiter Einwurf 0.4075 g, worauf sehr starkes Schäumen bis in den Kühler eintrat, was bei den Seifen so nie beobachtet worden war. Das Thermometer stieg trotz völligen Zergehens des Salzes nur noch bis auf 1.682°, abgelesen um 11.28; constant unter fortgesetztem Sieden bis 11.40. III. Dritter Einwurf 1.4320 g; hierauf fällt das Thermometer vorübergehend bis auf ca. 1.2°. Die Temperatur war constant bei 1.698° von 11.50 bis 12 Uhr, stieg sodann noch auf 1.708° wo sie mehrere Minuten blieb. IV. Vierter Einwurf 2.3530 g um 12.6, worauf das abgekürzte Thermometer vorübergehend bis unter 0° fiel; sodann Steigen, während die Lösung eine einzige dicke Schaummasse bildet. Um 12.12 stand das Thermometer bei 1.560°; um 12.14 bei 1.660°. Sodann stellte es sich während mehrerer Minuten auf 1.650° ein; fällt wieder um 0.01—0.02°. Das Thermometer schwankt hierauf während mehr als einer Stunde um einige Hunderstel Grade um den Stand des siedenden reinen Wassers. Schliesslich wird der Versuch bei 1.660° abgebrochen.

Die Molekulargewichtsbestimmung des Hexadecylaminchlorhydrats in siedendem Alkohol ergab dagegen, als auf 100 g Alkohol 15.45 g des Salzes gelöst waren (wobei die vollkommene klare Lösung kochte ohne zu schäumen), den mit dem für $C_{16}H_{33} . NH_2 . HCl$ berechneten Werthe 277 nahezu übereinstimmenden Versuchswerth 291. Wenn, wie es hiernach scheint, das Salz sich in siedendem Alkohol unzersetzt löst, so geschieht dies wie ohne Spaltung so auch ohne Verdoppelung des Moleküls. Dies erscheint im Vergleich mit dem, was für die Seifen beobachtet wurde, ganz natürlich, denn saure Salze

der Ammoniumchloride sind niemals beobachtet worden, wonach also nur eine Reihe solcher Chloride existirt.

Es hatte weiterhin ein wesentliches Interesse, zu sehen ob die homologe Reihe des Hexadecylaminchlorhydrats sich derjenigen der fettsauren Salze vollkommen entsprechend verhalte, d. h. ob im Gegensatz zum Colloïdcharakter der hochmolekularen Aminsalze die Anfangsglieder in wässriger Lösung als »Krystalloïde« auftreten. Dieses ist der Fall, wie sich aus der kryoskopischen Prüfung des Methylaminchlorhydrats sofort ergab.

Methylaminchlorhydrat, $CH_3 . NH_2 . HCl = 67.4$.

g Wasser	g Substanz	Siedepunkts-erhöhung	g Substanz auf 100 g Wasser	Mol.-Gew. (uncorr.)
26.8	0 1912	0.103°	0.7135	36.0
26.8	1.2020	0.676°	4.4859	34.5
26 8	2.0080	1.196°	7.4939	32.6

Der Versuch zeigt, dass das Methylaminchlorhydrat in Lösung in Methylamin und Salzsäure (resp. Hydrate) zerfällt, während das Natriumacetat durch hydrolytische Spaltung, wie früher gezeigt wurde, in Base und Säure zerfällt. Eine Molekulargewichtsbestimmung des Salmiaks, der sich in wässriger Lösung ebenso verhält, lassen wir zur Controlle folgen.

Salmiak, $NH_3 . HCl = 53.4$.

g Wasser	g Substanz	Siedepunkts-erhöhung	g Substanz auf 100 g Wasser	Mol.-Gew. (uncorr.)
16 17	1.2062	1.166°	7.4595	33.2
16.17	2.3410	2.444°	14.4774	30.8
16.17	5.4712	6.204°	33.8355	28.3

Die drei vorstehend angegebenen Fälle sind ausreichend um zu zeigen, dass die Ammoniumchloride sich gegenüber dem Wasser den Natriumcarbonsalzen völlig gleich verhalten: die scheinbaren (nach den Regeln der jetzt bevorzugten Lösungstheorie berechneten) Molekulargewichte der homologen (durch $_nCH_2$ unterschiedenen) Ammoniumchloride zeigen im Anfang der Reihe, Ammoniumchlorid, Methylammoniumchlorid, deutlich Spaltungen, während die hochmolekularen Salze (Hexadecylammoniumchlorid) in wässriger Lösung sich in ausgeprägtester Weise als Colloïdsubstanzen darbieten. Ueber dieses Ergebniss orientirt beim Vergleich mit der Anfangs gegebenen Tabelle die nachstehende Uebersicht, in welche der Salmiak (Ammoniumchlorid) mit eingefügt werden möge.

Ammoniumchloride $C_nH_{2n+4}Cl$	Substanz auf 100 Th. Wasser	Scheinbares Mol.-Gew.	Ber. Mol.-Gew.	Scheinbares Mol.-Gew. Ber. Mol.-Gew.
Ammoniumchlorid (Salmiak) . .	7.4595	33.2	53.4	0.62
NH_4Cl (n = 0)	33.8355	28.3		0 53
Methylammoniumchlorid	0 7135	36.0	67.3	0.53
$NH_3(CH_3)Cl$ (n = 1)	7.4939	32.6		0.48
Hexadecylammoniumchlorid . . .	ca. 14	ca. 2900	277.4	ca. 10
$NH_3(C_{16}H_{33})Cl$ (n = 16)	ca. 28	nähert sich ∞		nähert sich ∞

Den Uebergang von den Seifen und Salmiaken, in denen entweder die Base oder die Säure anorganisch ist, zu einer fast unübersehbaren Reihe colloïdähnlicher Substanzen vermittelt das nur aus organischen Componenten zusammengesetzte Methylammoniumpalmitat $C_{16}H_{31}O_2(NH_3 . CH_3)$. Dieses Salz, durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, giebt mit heissem Wasser eine vollkommen durchscheinende seifenähnliche Lösung. Trägt man es in siedendes Wasser ein, dessen Temperatur durch ein Normalthermometer genau eingestellt worden war, dann sind die Siedepunktserhöhungen so verschwindend, wie es bei Colloïdsubstanzen der Fall zu sein pflegt.

In das Siederohr wurden z. B. 23.14 g Wasser eingefüllt und zum Kochen erhitzt, bis das Thermometer sich dauernd auf 0.994° eingestellt hatte. Nach Einwurf und Lösung von 0.5470 g Methylammoniumpalmitat stieg das Thermometer nur bis auf 0.998°; nach weiterem Einwurf von 0.4320 g stand das Thermometer auf 1.000°; und nachdem nochmals 0.5840 g vom Salz zugegeben war, stellte sich das Thermometer bei 1.003° ein. Die Gesammtsteigerung von noch nicht ein hundertstel Grad konnte sehr wohl durch die Niveausteigerung des siedenden Wassers, oder durch einen kleinen Siedeverzug des in die gebildete Schaummasse eingeschlossenen Wassers verursacht sein. Das Schäumen der kochenden Lösung war in diesem Falle ein ungewöhnlich starkes, und dazu stiegen bei einer mittleren Concentration und Zeitdauer des Versuchs die Schaumblasen im Siederohr mit einer überraschenden Regelmässigkeit empor. Es zeigten sich aufsteigende Reihen übereinander geschichteter und unter sich vollkommen gleicher Hexagone , die Durchschnittsfigur der von der Glaswand abgeschnittenen zellenartigen dodekaëdrischen Schaummasse, wie man ihr auch in der Natur so überaus häufig begegnet.

Jeder Chemiker kennt das verhältnissmässig grosse Krystallisationsbestreben der aromatischen Verbindungen, gegenüber demjenigen mancher aliphatischen Verbindungen von ungefähr derselben Molekular-

grösse. Die Auffindung von colloïdartigen aromatischen Substanzen niedrigen Molekulargewichts erschien daher von vornherein höchst unwahrscheinlich, und auch für wasserlösliche Salze von der ungefähren Molekulargrösse der Seifen war es mindestens ungewiss, ob dieselben sich zur Bildung colloïdaler Lösungen fähig zeigen würden.

Wir haben zu unserer Orientirung einige diesbezügliche Versuche mit wasserlöslichen Handelsfarbstoffen, nämlich mit Rosanilin, Methylviolet und Methylenblau ausgeführt, Versuche, die auf grössere Genauigkeit zwar keinen Anspruch erheben, deren Resultat sich aber doch kurz dahin zusammenfassen lässt, dass diese Salze zwar keinen eigentlichen Colloïdcharakter besitzen, immerhin aber durch die anormale Grösse ihrer Moleküle in wässriger Lösung eine dahingehende Tendenz deutlich verrathen. Die vorhandenen käuflichen Producte, obwohl von guter Qualität, waren nicht ohne Weiteres verwendbar, sondern mussten aus Wasser oder Alkohol umkrystallisirt werden, wodurch der Betrag der ihnen beigemengten anorganischen Salze ein verschwindender wurde. Gereinigtes Rosanilinchlorhydrat gab in concentrirten wässrigen Lösungen, aus deren Siedepunktserhöhung berechnet, scheinbare Molekulargewichte, welche den unter Annahme der gewönlichen Formel berechneten Werth um beiläufig das Doppelte übertrafen; ähnlich verhielt sich auch das Methylviolet; noch höhere Werthe, mehr als das Dreifache der berechneten Zahl, wurden für Methylenblau gefunden.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

---

237. F. Krafft: Ueber eine Theorie der colloïdalen Lösungen.

(Eingegangen am 28. April.)

Versuche über die Natur der Seifenlösungen, welche ich im Anschluss an frühere Arbeiten über hochmolekulare Fettsäuren seit etwas mehr als zwei Jahren unter Mitwirkung der Herren Stern, Wiglow und Strutz ausgeführt habe, sind soweit gediehen, dass es nunmehr möglich ist, sich über das Wesen solcher Lösungen eine Vorstellung zu bilden, die geeignet sein dürfte, den weiteren Untersuchungen auf diesem, wie auf verwandten Gebieten als Grundlage zu dienen. Es sei zunächst kurz daran erinnert, dass durch eine Anzahl Versuche die ungemein leicht erfolgende hydrolytische Spaltung der Seifen, ihre Zerlegung in freie Fettsäure und freies Alkali unter dem Einfluss des Wassers, festgestellt worden ist. Weiterhin ergab sich, dass die eigentlichen Natronseifen, Palmitat, Stearat und Oleat namentlich in concentrirter wässriger Lösung und oberhalb gewisser Temperaturgrenzen vollständig das Verhalten von Colloïdsubstanzen zeigen. Bestimmt

man nämlich die Temperatur von reinem Wasser, das man in einem geeigneten Siederohr zum Kochen erhitzt hat, vermittelst eines Normalthermometers bis auf tausendstel Grade genau, und verwandelt das Wasser durch Eintragen von Pastillen eines oder des andern der genannten Salze (die im Wasser gelatiniren und schliesslich ganz zergehen) in fünfzehn- bis zwanzigprocentige Lösungen, dann erleidet die Siedetemperatur des Wassers keine nachweisbare dauernde Veränderung. Sie schwankt nur innerhalb der Grenze von wenigen hundertstel Graden um die Anfangstemperatur, stellt sich jedoch zwischendurch immer wieder zeitweilig mit aller Schärfe auf letztere ein. Augenscheinlich siedet das Wasser, wie wenn es sich in einer schwammigen Masse mit äusserst dünnen und wenig widerstandsfähigen Zwischenwänden befände. — Im Gegensatz zu den genannten eigentlichen Seifen verhalten sich die Anfangsglieder der homologen Salzreihe durchaus wie »Krystalloïde«, denn essigsaures, propionsaures und capronsaures Natron sind der von ihnen gelieferten Siedepunktserhöhung zufolge noch in zwanzigprocentiger kochender Lösung gespalten. — Wie bereits bemerkt worden ist, beschränkt sich indessen der Colloïdcharakter der Seifen keineswegs auf die fehlende Siedepunktserhöhung ihrer wässrigen Lösungen. Derselbe äussert sich vielmehr noch in sehr positiver Weise durch ihre vollständige Ausscheidung, selbst aus sehr verdünnten Lösungen, unter geeigneten Bedingungen wie Abkühlung oder Aussalzen; namentlich aber auch durch das gelatinöse Gestehen sehr concentrirter Lösungen bereits in höherer Temperatur.

Die Wahrnehmung, dass Salze die zu den längst gekannten der organischen Chemie gehören und deren Zusammensetzung eine völlig sicherstehende ist, colloïdale Lösungen zu bilden vermögen, also zu den Colloïden gehören, ist von wesentlichem Interesse im Hinblick auf die Thatsache, dass die Natur aller bisher als Colloïde bezeichneten Substanzen noch immer in ein oder der anderen Richtung in Dunkel gehüllt ist. In vollstem Maasse wird durch die über Hexadecylaminchlorhydat $C_{16}H_{33} . NH_2 . HCl$ und Methylammoniumpalmitat $C_{16}H_{31}O_2 . NH_3 . CH_3$ in der vorausgehenden Mittheilung angegebenen Beobachtungen bestätigt, dass zwar eine nicht unbeträchtliche Molekulargrösse für den Charakter einer Colloïdsubstanz erforderlich ist, dass aber deren chemische Zusammensetzung eine sehr einfache sein kann.

Eine grundlegende Frage in Bezug auf colloïdale Lösungen ist die nach dem Zustand der gelösten Körper — ein Problem, das als unlösbar gelten musste, weil eben die Chemie über die Molekulargrösse der bisher in viel zu enger Begrenzung des Gebiets als Colloïde bezeichneten Körper nur ungenügende Kenntnisse hat. Für eine Gleichung mit zwei Unbekannten lässt sich aber eine bestimmte Lösung nicht geben, da x stets eine Function von y bleiben wird, und daher compliciren alle bisher vorgeschlagenen Lösungen das

Problem, welches mit der Frage nach der Entstehung organisirter Körper zusammenfällt und eine Brücke zwischen der physikalischen Chemie und den biologischen Disciplinen zu bilden berufen erscheint.

Schon Graham sagt in Bezug auf diese Aufgabe: »Die Frage bietet sich als eine naheliegende von selbst dar, ob das Molekül einer Colloïdsubstanz nicht durch das Zusammentreten einer Anzahl kleinerer krystalloïder Moleküle gebildet sein möge und ob die Grundlage des Colloïdal-Zustandes nicht in Wirklichkeit der zusammengesetzte Charakter des Moleküls sein möge.« Seither haben competente Forscher verschiedener Gebiete an diesem Standpunkte mehr oder weniger festgehalten. Eine bekannte Hypothese über die Molekularstructur der organisirten Körper rührt von Nägeli her, dem zufolge diese Körper aus kleinen, weit jenseits der Grenze mikroskopischer Wahrnehmung liegenden Theilchen, den »Micellen«, zusammengefügt sind; dieselben werden polyëdrisch oder krystallinisch gedacht und sollen bei etwaiger Zertrümmerung wie ein Krystall ihre Eigenschaften beibehalten. Die schematische Darstellung der Micellarstructur wird gegeben als eine Zusammenlagerung vieler länglicher Hexagone, zwischen die sich bei der Quellung Wassermoleküle bis zu einem Gleichgewichtszustande einschieben.

Es lässt sich hieraus ersehen, wie verwickelt man sich die Elemente einer Lösung des Problems der organisirten Gebilde denkt. Angesichts dieser Sachlage möchte ich als Chemiker die Frage nach dem Zustande der colloïdal gelösten Materie noch einmal stellen.

Wie ich von meinen Mitarbeitern unterstützt gezeigt habe, kommt die Fähigkeit zur Bildung colloïdaler Lösungen einer beliebig ausdehnbaren Reihe von Salzen vom Typus des essigsauren Natrons und des Salmiaks zu. Es darf z. B. für den Fall des Hexadecylaminchlorhydrats als vollkommen sicher betrachtet werden, dass dessen Molekularformel $NH_3(C_{16}H_{33})Cl$ ist, entsprechend derjenigen des Salmiaks NH_4Cl. Auch die Zusammensetzung der fettsauren Natronsalze ist ebenso genau bekannt, wie diejenige mancher anderer Salze, und erscheint die noch zu bearbeitende Detailfrage, ob man z. B. das krystallisirte oder ohne Spaltung gelöste Natriumpalmitat besser $2\,C_{16}H_{31}O_2Na$ schreibt, anstatt $C_{16}H_{31}O_2Na$, für das aufgeworfene Problem unwesentlich. Eine scheinbare Complication kommt dagegen in die Frage nach der Natur der Seifenlösungen in Folge der grossen Zersetzlichkeit dieser Salze durch's Wasser: dieser Punkt ist aber durch die vorausgehenden Mittheilungen völlig aufgeklärt und desbalb, wie das Nachfolgende zeigt, ein höchst brauchbares Hülfsmittel zur Beantwortung der gestellten Frage.

1. Satz. Colloïdale Flüssigkeiten oder Lösungen enthalten die verflüssigten Substanzen in molekularem Zustande.

Der Beweis für die Richtigkeit dieses Satzes zunächst bei den von mir eingehend studirten Seifenlösungen lässt sich in folgender elementarer Weise mit aller Schärfe führen.

Die kryoskopische Untersuchung der fettsauren Natronsalze (diese Berichte 28, 2573) zeigt im Anfang der homologen Reihe ganz deutlich, dass der nach der heutigen Lösungstheorie zweifellos molekulare Zustand, in welchem diese Körper gelöst sind, in weitgehendem Maasse von der Concentration unabhängig ist:

Natronsalze, $C_nH_{2n-1}O_2Na$	Subst. auf 100 Th. Wasser	Scheinb. Mol.-Gew.	Ber. Mol.-Gew.	Scheinb. Mol.-Gew. / Ber. Mol.-Gew.
Natriumacetat, $C_2H_3O_2Na$	0.9	50.5	82	0.6
	25.2	40.3	82	0.5
Natriumpropionat, $C_3H_5O_2Na$	3.8	51.7	96	0.6
	19.8	46.2	96	0.5
Natriumcapronat, $C_6H_{11}O_2Na$	3.5	72.8	138	0.52
	20.6	77.9	138	0.56

Hiernach erleidet das Natriumacetat eine annähernd vollständige hydrolytische Spaltung ebenso, wenn man in 100 Th. Wasser nur 0.9 Th. Salz, wie wenn man in 100 Th. Wasser 25.2 Th. Salz auflöst, und Entsprechendes ist für Natriumpropionat und Natriumcapronat der Fall. Allein bereits beim Capronat steigt das scheinbare (d. h. aus der gefundenen Siedepunktserhöhung ohne Rücksicht auf vielleicht zweckmässige Correcturen in üblicher Weise berechnete) Molekulargewicht langsam in die Höhe, wenn man zu siedenden Lösungen von grosser Concentration übergeht:

Natriumcapronat, $C_6H_{11}O_2Na$	Subst. auf 100 Th. Wasser	Scheinb. Mol.-Gew.	Ber. Mol.-Gew.	Scheinb. Mol.-Gew. / Ber. Mol.-Gew.
	31.9	84.4	138	0.61
	71.5	94.0	138	0.68
	95.9	98.5	138	0.71

Wie man sieht, wird das »scheinbare« Molekulargewicht des capronsauren Natrons mit der wachsenden Menge gelösten Salzes nur sehr allmählich grösser, und selbst bei hohen Concentrationen der kochenden Lösung macht sich die (durch das Verhältniss des scheinbaren zum berechneten Molekulargewicht ausgedrückte) hydrolytische Spaltung noch in augenfälligster Weise geltend. Das Salz ist aber trotzdem zuletzt mindestens theilweise nicht mehr als Krystalloïd gelöst; denn steigert man die Salzmenge schliesslich nur noch um einige Procente, dann kann kein constanter Siedepunkt mehr erhalten werden, das Thermometer beginnt vielmehr zu sinken. Am Boden des Cylinders hatte sich bei einem solchen Versuch eine unbedeutende Salzkruste gebildet — die ganze darüber befindliche Lösung gestand

beim Erkalten zu einer vollständigen Gelatine (loc. cit. 2579). Gelatiniren beim Erkalten ist aber das unverkennbare Merkmal zahlreicher colloïdaler Lösungen. Das Steigen des scheinbaren Molekulargewichts in immer stärker gesättigten Lösungen des Natriumcapronats beruht hiernach also jedenfalls mindestens zum Theil darauf, dass ein Bruchtheil des Salzes nicht mehr in »krystalloïdem« (d. h. den jetzt angenommenen Lösungsgesetzen entsprechendem) Zustande, sondern in Colloïdform gelöst ist. Denn: colloïdal gelöste Substanzen bringen keine Siedepunktserhöhung mehr hervor, und hierdurch wird im vorliegenden Falle das Gesammtresultat beinflusst.

Bei der Prüfung der höheren homologen Salze lassen sich, wie mitgetheilt wurde, ähnliche Erscheinungen in immer stärkerem Grade beobachten, sodass 15—20procentige Lösungen von Natriumpalmitat, Stearat oder Oleat das Verhalten von Colloïden in vollständigster Weise zeigen: ihr »scheinbares Molekulargewicht nähert sich ∞«. Diese Lösungen enthalten daher gar keine (oder verschwindend wenige) »krystalloïde« Moleküle mehr, auch nicht solche, denen etwa die normale Molekularformel (sei sie nun z. B. $C_{18}H_{33}O_2Na$ oder $2C_{18}H_{33}O_2Na$) zukäme. Hieraus muss man schliessen: In verdünnten wie in concentrirten Lösungen der fettsauren Alkalien lassen sich nur 1. krystalloïd gelöste und hydrolytisch gespaltene, sowie 2. colloïdal gelöste Salzmengen mit Sicherheit erkennen.

Es lässt sich nun weiterhin zeigen, dass die colloïdal gelösten Salzmengen der fettsauren Natronsalze ebenso in hydrolytisch gespaltenem Zustande gelöst sind, wie das für die vollständig oder theilweise in krystalloïdem und gespaltenem Zustande gelösten Anfangsglieder der Reihe der Fall ist. Die Spaltung colloïdal gelöster Seifen folgt nämlich mit Sicherheit aus dem von mir aufgefundenen »Krystallisationsgesetz der Seifen« (Verh. des nat.-med. Vereins zu Heidelberg 1894, S. 313; diese Berichte 28, 2571), wenn man dieses näher untersucht und auf den in Frage stehenden Fall anwendet. Jenes Gesetz besagt, dass die Krystallisationstemperaturen der Natronseifen aus ihren mehr oder weniger verdünnten wässrigen Lösungen in auffallend regelmässigen Beziehungen zur Schmelz- oder Erstarrungstemperatur der freien Säuren stehen:

Säure:	Stearinsäure	Palmitinsäure	Myristinsäure	Laurinsäur
Salz:	Natronsalz in 100 Th. Wasser gelöst	Natronsalz in 100 Th. Wasser gelöst	Natronsalz in 100 Th. Wasser gelöst	Natronsalz 100 Th. Wasser gel
Gefrierpunkt der freien Säure	69.2°	62°	54.5°	43.6°
Krystallisationstemperatur des Salzes	60°	45°	31.5°	11°
	Diff. 9.2	Diff. 17°	Diff. 23°	Diff. 3:

Beiläufig bemerkt liegen die Schmelz- resp. Zersetzungstemperaturen der reinen und trocknen Natronsalze sehr hoch, bei etwa 250°; und die Existenz dieses Krystallisationsgesetzes würde ganz unverständlich werden, wollte man etwa auf Grund des scheinbaren Ergebnisses der kryoskopischen Prüfung annehmen, dass die Natronseifen sich in der wässrigen Lösung als ganz ausserordentlich grosse Complexe von Molekülen einer so hochschmelzenden Substanz vorfinden.

Zunächst soll nun das Gesetz in seiner obigen, für verdünnte Lösungen bereits früher festgestellten Form discutirt und sodann seine Anwendbarkeit auf ganz concentrirte, durchaus colloïdale Seifengelatinen (Schleime, Gallerten) untersucht werden.

Wie die Tabelle zeigt, liegt die Krystallisationstemperatur der Natronseifen aus verdünnten Lösungen stets unterhalb des Erstarrungspunktes der freien Säure, und nimmt die Differenz der beiden Temperaturen beim Hinabsteigen in der homologen Reihe stetig zu. Die Moleküle der freien Fettsäuren können nur unter geeigneten Umständen schon bei verhältnissmässig tiefen Temperaturen isolirt auftreten; es ist das z. B. der Fall bei der Palmitinsäure $C_{16}H_{32}O_2 = 256$ Mol. Gewicht; wie Hr. Strutz fand, veranlasste dieselbe beim Zusatze (von 5.137 g) zu siedendem Aether (14 g) eine Siedepunktserhöhung (von 2.84°), aus der sich das Molekulargewicht 272 berechnet. Hieraus sowie aus Allem was man über die Fettsäuren weiss, darf man schliessen, dass auch in der verflüssigten Palmitinsäure Molekularcomplexe, welche die Grösse $C_{16}H_{32}O_2$ (oder $2\,C_{16}H_{32}O_2$) übersteigen, nicht auftreten können. Das Krystallisationsgesetz der Seifen lässt sich aber nur dann erklären, wenn man (in Uebereinstimmung mit dem Verhalten von Natriumacetat etc.) annimmt, dass auch die höheren Fettsäuren in wässriger alkalischer Lösung sich in einem Zustande molekularer Vertheilung vorfinden, welcher demjenigen der trocken für sich geschmolzenen Säuren gleichkommt. Die krystallinische Ausscheidung der Seifen, bei welcher wie für so manche anderen Salze saure und basische Componenten sich im Augenblick der Krystallisation wieder vereinigen, kann dann nicht oberhalb der Erstarrungstemperatur der freien Säure erfolgen; sie findet vielmehr in verdünnten Lösungen stets merklich unterhalb dieser Temperatur statt, weil neben dem (mit den höheren Fettsäuren keine Hydrate bildenden und daher) nur Schmelzwärme liefernden Wasser noch das abgespaltene Alkalihydrat lösend (molekulartrennend) auf die Fettsäure einwirkt. Diese Wirkung kommt aber beim Abstieg in der Reihe immer mehr zur Geltung, und daher wachsen die Differenzen zwischen der Erstarrungstemperatur der freien Säuren und der Ausscheidungstemperatur ihrer krystallinischen Natronsalze nach unten hin.

Hier wirft sich nun sofort die entscheidende Frage auf, ob denn diese Erscheinungen und Schlussfolgerungen nicht nur für verdünnte,

sondern auch für höchst concentrirte, zuletzt völlig gelatinirte Seifenlösungen gelten. Denn nur wenn auch dieses der Fall ist, wird man den ersten Satz als erwiesen ansehen können.

Wie der Versuch zeigt, trifft das letztere in der That zu: die Erstarrungs- und Schmelztemperatur concentrirter Gelatinen von stearinsaurem Natron liegt bei 69°, übereinstimmend mit dem Schmelz- und Erstarrungspunkt der Stearinsäure selbst. — Reines, aus Alkohol umkrystallisirtes Natriumstearat (2.06 g) wurde im Probecylinder mit (8.2 g) Wasser übergossen, ein Thermometer eingetaucht und der Cylinder in einem als Wasserbad dienenden Becherglase erwärmt. Bei 70—75° quoll die Seife stark auf und zerging beim Umrühren mit dem Thermometer rasch zu einer vollständigen Gelatine, die nach kurzer Zeit als krystallhelle, dem Thermometer mässigen Widerstand bietende Masse erschien. Gegen 100° war diese Gelatine etwas dünnflüssiger als bei 70°, doch stiegen bei der einen wie bei der anderen Temperatur eingerührte Luftblasen nur äusserst langsam in die Höhe. Beim Erkaltenlassen des Probecylinders im Wasserbad erstarrten kleine Theilchen oberhalb des Wasserspiegels zuerst, die Gelatine behielt jedoch auch durch eine gute Loupe beobachtet, ihre eigenthümliche Beschaffenheit vollkommen, bis das eintauchende Thermometer 69° zeigte. Alsdann traten plötzlich, besonders rasch und regelmässig beim Eindrücken einiger oben bereits ausgeschiedener Krystallpartikelchen in die unteren Partieen der Gelatine, durch die ganze Masse hindurch Sphärokrystalle auf, oberflächlicher Schaum verschwand, und bei ca. 68° war alles zu einer krystallinischen krümeligen Seife erstarrt. Unterlässt man das Einrühren kleiner Salzpartikeln, dann kann die Temperatur auch ein Geringes unter 69° sinken, ehe die Krystallisation der Gelatine erfolgt; ein längeres Ausbleiben derselben als bis zu ca. 67° wurde jedoch, falls die Krystallisation im oberen kalten Theil des Proberohrs frühzeitig begann, nie beobachtet. Wieder über 69° erhitzt, schmilzt die erstarrte Gelatine langsam, rasch dagegen, wenn man 2—4° höher geht, um stets wieder bei 69° zu erstarren.

Derselbe Versuch, mit einer 15procentigen Natriumstearatgelatine ausgeführt, zeigte eine Erstarrungstemperatur von etwa 68°; eingerührte Luftblasen stiegen bei dieser Concentration ziemlich rasch durch die gelatinöse Masse in die Höhe. — Endlich wurde für eine 10procentige Natriumstearatlösung, die bereits ziemlich dünnflüssige Beschaffenheit hat, und kaum mehr als »Gelatine« bezeichnet werden kann, das Fest- und Krystallinischwerden bei 68—67° beobachtet.

Dass solche höchst concentrirte Seifenlösungen, die indessen auf Moleküle umgerechnet für jedes Seifenmolekül noch eine ganz bedeutende Anzahl von Wassermolekülen einschliessen, um einige Grade höher fest werden, als verdünntere Seifenlösungen, bietet zu keiner

besonderen Bemerkung Anlass. Das wesentliche Resultat ist, dass auch bei den Gelatinen die Erstarrungstemperatur nicht höher ist, als für die freie Säure.

Hiernach kommt man unter Anwendung der bereits für sehr verdünnte Lösungen gegebenen Beweisführung nothwendigerweise zu dem Schluss, dass auch die in wenig Wasser colloïdal gelösten Seifen in hydrolytisch gespaltenem Zustande gelöst sind. Mit anderen Worten: die colloïdalen Seifenlösungen enthalten die gelösten Seifen in molekularem Zustand.

Für den genau untersuchten Fall ist hiermit der erste Satz bewiesen. Er zeigt sich aber in ähnlicher Art auch für das Hexadecylaminchlorhydrat und andere Colloïdsubstanzen als nothwendig zur einfachen Deutung der Erscheinungen.

2. Satz. Colloïdal verflüssigte Moleküle rotiren in sehr kleinen geschlossenen Bahnen oder Oberflächen.

Es bedarf kaum eines besonderen Hinweises darauf, dass der vorher entwickelte Satz, wonach colloïdale Lösungen die gelösten Substanzen in molekularem Zustande enthalten, sich mit Hülfe der Avogadro'schen Regel weder ableiten noch erklären lässt.

Allerdings kann man Einzelnes, was über Colloïde bekannt ist, in einen freilich sehr unsicheren Zusammenhang mit dem Avogadro'schen Satze bringen, wenn man annimmt, wie es schon öfter geschehen ist, dass »die Colloïde ein ausnehmend hohes Molekulargewicht besitzen.« Man sucht hierdurch die bekanntlich äusserst träge Hydrodiffusion der Colloïde, sowie ihre häufig ganz mangelnde Fähigkeit durch andere (für Krystalloïde leicht passirbare) Colloïde hindurchzugehen, in Uebereinstimmung mit den herrschenden Ansichten zu bringen. Mit ungefähr demselben Rechte könnte man nun aber auch sagen, dass ein Quecksilbertropfen oder ein in Wasser suspendirter Oeltropfen ein ausnehmend hohes Molekulargewicht — die Summe aller in ihm vereinigten Atomgewichte — besitze; denn es fehlt bisher an jeder anderen wirklichen Erklärung für die Existenz des Quecksilber- oder Oeltropfens. Es wäre indessen völlig müssig, über solche Fragen zu discutiren, die, wie sich zeigen wird, einer experimentellen Entscheidung zugänglich sind. Ich will deshalb auch nur feststellen, dass die auf den Colloïdalzustand der Materie bezüglichen Fragen seit Graham's schöner Untersuchung durch die Anlehnung an das Avogadro'sche Gesetz dem Verständniss nicht näher gerückt worden sind.

Bekanntermaassen lässt sich dagegen das Gesammtverhalten krystalloïd gelöster Moleküle sehr gut deuten, wenn man annimmt, dass solchen Molekülen die Bewegungsart der Gasmoleküle zukommt. Man versteht dann die Erscheinungen der Gefrierpunktserniedrigung und der Siedepunktserhöhung ohne Schwierigkeit und gewiss wird Niemand anstehen, diese Theorie als eine erfreuliche Erweiterung

unseres Gesichtskreises zu bezeichnen. Allein es wäre ein Trugschluss, wollte man, wozu heutigen Tages Einige neigen, die eben genannte Hypothese durch Umkehrung dahin erweitern, dass man sagte: allen in einer Flüssigkeit gelösten Molekülen kommt die Bewegungsart der Gasmoleküle zu, denn dann müsste man consequenterweise diese Annahme schliesslich für alle Flüsssigkeitsmoleküle selbst machen, was sich sofort verbietet.

Ich verzichte demgemäss darauf, das Verhalten »colloïdal verflüssigter Moleküle« mit Hülfe der Avogadro'schen Regel und ihrer directen Folgerungen erschöpfend zu erklären, natürlich ohne die Brauchbarkeit der letzteren im obigen Sinne irgendwie zu bezweifeln. Dagegen stelle ich im Anschluss an meinen ersten Satz und im Hinblick auf das Problem der Entstehung organisirter Körper den weiteren Satz auf: »Colloïdal verflüssigte Moleküle rotiren in sehr kleinen geschlossenen Bahnen oder Oberflächen.« Man kann einen solchen Satz als eine Hypothese darbieten, deren Zulässigkeit sich aus dem Grade ihrer Nützlichkeit ergiebt, und auf diesen Standpunkt will ich mich zunächst begeben. Es ist indessen keineswegs überflüssig, beizufügen, dass der Satz in einer etwas modificirten Fassung auch experimentell beweisbar ist. Ich werde auf diesen wesentlichen Punkt zurückkommen.

Durch die Annahme, dass colloïdal verflüssigte Moleküle in sehr kleinen geschlossenen Bahnen oder Oberflächen rotiren, sich also in einer Bewegungsart befinden, die (abgesehen von möglichen und wahrscheinlichen Zwischenformen) in ihrer ausgeprägten Form von derjenigen der Gasmoleküle principiell verschieden ist, lässt sich das Verhalten der sogenannten Colloïdsubstanzen ungezwungen erklären. Man begreift vor Allem sofort, dass Moleküle, deren Zustand vorzüglich in einer Rotation besteht, im Vergleich mit Gasmolekülen einen nur verschwindend geringen Druck ausüben und daher auch nur eine verschwindend kleine Gefrierpunktserniedrigung oder Siedepunktserhöhung veranlassen können. Es wird, wenn man meinen ersten Satz von den durch mich geprüften Salzen auch auf gelöste Stärke, Kieselsäurehydrat, Eisenoxydhydrat und ähnliche Substanzen ausdehnen will, überflüssig, zu der abnormen Behauptung zu schreiten, dass diese verflüssigten Körper noch Molekulargewichte von ca. 30—50000 besitzen. Verbindungen, deren »Polymoleküle« so gross wären, dürften nach allen Erfahrungen des Chemikers überhaupt nicht mehr löslich sein, ohne dass das Lösungsmittel ihren Complex vollständig aufspaltet. Indem wir also annehmen, dass auch colloïdal gelöste Substanzen nur solche Molekulargewichte haben, welche zu ihren freilich heute noch oft unbekannten chemischen Molekularformeln in einfachster Beziehung stehen, also höchstens mässige Multipeln der letzteren ausmachen, entfernen wir uns aber nur scheinbar vom Avogadro'schen Gesetz und nähern uns in Wirklichkeit wiederum dessen altbewährten Consequenzen.

Maassgebend für den Werth der obigen Hypothese über den Colloïdalzustand ist die Art, wie sie sich zu einer von dessen wichtigsten Aeusserungen, der Entstehung organisirter Körper, stellt. Diese Erscheinungen bleiben unerklärt, wenn man im Anschluss an die ältere Vorstellung von höchst complicirten Polymolekülen oder Micellen annimmt, dass z. B. in einer Stärkelösung ausserordentlich viele Stärketröpfchen von äusserster Feinheit suspendirt seien (was ja den Wegfall einer Siedepunktserhöhung vielleicht erklären könnte).

Eine colloïdale Lösung von beliebiger Grösse verhält sich scheinbar nicht nur wie der Sitz sehr vieler feinster Tröpfchen von für sich vielleicht enormer Molekulargrösse: sie erscheint sogar wie die Lösung eines einzigen, ihren Raum ganz erfüllenden Moleküls (»die scheinbare Molekulargrösse colloïdal gelöster Substanzen nähert sich ∞ «). In Wirklichkeit erklärt sich dies aber in sehr einfacher Weise. Indem der zweite Satz besagt, dass colloïdal gelöste Moleküle sich in sehr kleinen geschlossenen Bahnen oder Oberflächen bewegen (rotiren), versteht es sich als eine Folgerung dieses Satzes von selbst, dass solche Oberflächen durch die colloïdalen Moleküle schliesslich, wenn deren im Verhältniss zum Lösungsmittel genügend vorhanden sind, ganz bedeckt werden müssen; das Innere füllt sich dann mit dem reinen Lösungsmittel. Es kommen dergestalt sehr kleine, von den häufig beobachteten und discutirten mikroskopischen Bläschen, als von Gebilden höherer Ordnung durchaus zu unterscheidende »molekulare Bläschen« zu Stande, deren sämmtliche Componenten sich im flüssigen Zustande befinden und daher z. B. siedendem Wasser einen nur unmerklichen Widerstand entgegensetzen. Für die Entstehung solcher molekularen Bläschen, die man unter Berücksichtigung biologischer Gesichtspunkte »protocellare Bläschen« nennen kann, ist übrigens das Lösungsmittel ebenso wesentlich, als die colloïdal gelöste Substanz. Wenn man sich nun auch sehr wohl ein einzelnes Protocellarbläschen vorstellen kann, in der Praxis wird man, ganz wie bei den Molekülen, gewöhnlich mit einer Vielheit solcher Gebilde zu thun haben. Die Wände der benachbarten Bläschen können dann zusammenfliessen und sich z. B. in die bekannte stabilste polygonale (dodekaëdrische) Gleichgewichtslage begeben, bei welcher je zwei Bläschen eine Fläche gemein haben, während je drei Bläschen sich in einer Kante berühren.

In diesem Sinne kann man mit aller Bestimmtheit von der molekularen Structur einer colloïdalen Lösung oder Gelatine sprechen. Bei gleicher Grösse und Beschaffenheit der Protocellarbläschen, ist eine solche Lösung »homogen.« Ebenso kann man auch von der Structur einer Seifenblase reden, dieses bisher so räthselhaften Gebildes: dasselbe wird durch ein Netz protocellarer Bläschen erzeugt, deren Zusammenhang auf der Gemeinsamkeit der Wände benachbarter Bläschen beruht. Sonach präexistirt die Seifenblase in der colloïdalen Lösung.

Wenn diese Annahmen richtig sind, dann muss man im Stande sein, ausser den altbekannten Seifenblasen auch isolirte »Colloïdblasen« der verschiedensten Art, als primitivste Form organisirter Körper, herzustellen. Man kann dabei jedoch nicht so einfach verfahren wie beim Blasen gewöhnlicher Oelseifeblasen, die man infolge des von mir genauer untersuchten Bestehens der Natriumoleatlösung bis zur Eistemperatur in jedem kühlen Raume machen kann; man muss sich vielmehr vor Allem nach der »Colloïdtemperatur«, d. h. nach derjenigen Temperatur richten, bei welcher die colloïdale Lösung der betreffenden Substanz existenzfähig zu werden beginnt. Ich bediene mich daher für solche Versuche eines grossen, trockenschrankähnlichen und heizbaren Kupferwürfels mit Glaswänden, auf dessen mit kreisrunden Ausschnitten versehenem Boden kleine Porzellanschalen mit der betreffenden Lösung oder mit Wasser zum Feuchthalten der Luft, erwärmt werden können. Durch Tubulaturen des abhebbaren Kupferdeckels eingeführte Thermometer zeigen die Temperatur der Lösung und der Luft an. Man kann sich in einem solchen Raum leicht davon überzeugen, dass z. B. isolirbare Natriumstearatblasen erst bei ca. 60^0, je nach Concentration der Lösung, sowie in entsprechend warmer und feuchter Luft existenzfähig sind. Auch mit einer warmen Lösung von Hexadecylaminchlorhydrat, aber auch hier nur in der Wärme, bekommt man auf die altbekannte Weise grosse Colloïdblasen, vollkommen ähnlich der gewöhnlichen Seifenblase. Es giebt wohl keinen elementareren Weg auf dem sich zeigen liesse, warum lebende Organismen für ihre Existenz einer bestimmten, meist etwas erhöhten Temperatur bedürfen.

Dass derartige Versuche trotz ihrer grossen Einfachheit sich auch für die Chemie verwerthen lassen, hoffe ich bald zeigen zu können.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

Berichtigungen.

Jahrg. 29, Heft 6, S. 929, Z. 28 v. o. lies: »**Verfahren zunächst bromirt. Es bildet sich dabei Bromisopropyl-**« statt »Verfahren bromirt und aus der dabei sich bildenden Bromisopropyl-«

» 29, » 6, S. 892, Z. 12 v. o. lies: »**mächtig sind, publicirt,**« statt »mächtig sind«.

» 29, » 6, S. 993, Z. 18—20 v. o. lies: »**Aus beiden Isomeren entsteht dabei ein Diacetylderivat von der Formel** $C_7H_5NO(OCOCH_3)_2$« statt »Aus beiden Isomeren entsteht dabei ein Monoacetylderivat von der Formel $C_7H_6NO_2(OCOCH_3) + 2H_2O$.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S., Stallschreiberstr. 45/46

Sitzung vom 11. Mai 1896.

Vorsitzender: Hr. H. Landolt, Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden verkündet die Herren:

Hazura, Karl, Wien;
Spindler, N., Berlin;
Jacobi, Dr. F., Charlottenburg;
Kowalski, Prof. Dr. J. von, Freiburg i. d. Schweiz;
Bedolow, Fred, Southport;
Schütz, Dr. Otto, Heischeid;
Fiquet, Dr., Paris.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Attema, J. J., O. Elbingestraat, Groningen (durch A. F. Hollemann und P. C. Plugge);
Servat, Prof. Dr. Francisco, Santiago, Chile (durch S. A. Garcia Valenzuela und F. Tiemann);
Deut, Frankland, Arcisstr. 1, München (durch J. Thiele und W. Koenigs);
Krüger, Dr. Paul, Holzminden a. W. (durch F. Tiemann und G. Lemme);
Maas, Philip, Central High School, Philadelphia (durch H. F. Keller und E. F. Smith);
Coggeshall, Dr. G. W., Boylston Hall, } Cambridge, Mass., } (durch C. L. Jackson und H. B. Hill).
Wheeler, P. M., 50 Weld Hall, } Cambridge, Mass., } (durch C. L. Jackson und H. B. Hill).
Tuthill, J. B. T., Care Gas Co. Salem, Oregon, U. S. A. } Cambridge, Mass., } (durch C. L. Jackson und H. B. Hill).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

773. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Herausgegeben von F. B. Ahrens. I. Bd. No. 3: Felix Oettel: Die Entwicklung der elektrochemischen Industrie. Stuttgart 1896.

776. Mewes, Rudolf. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Schwerkraftstrahlen und deren Wirkungsgesetze. Berlin 1896.

777. Mewes, Rudolf. Licht-, Elektricitäts- und X-Strahlen. Berlin 1896.
778. Gentsch, Wilh. Die Petroleumlampe und ihre Bestandtheile. Berlin 1896.
779. Krüger, M. Die Gehaltsbestimmungen der galvanischen Bäder und die Chemikalien des Galvanotechnikers. Berlin 1896.
780. Katz, Julius. Reichsgesetz, betr. den Verkehr mit Nahrungsmitteln. Berlin 1895.
781. Bandrowski, Ernest. Wykład chemii ogólnej. Cześć I: chemia nieorganiczna, II: chemia organiczna. Kraków 1893, 1895.
782. Polzeniusz, Ferd. Edw. Chemia analyticzna ilościowa. Kraków 1896.
783. Pollak, Fr. Tabellenbuch der organisch-chemischen Verbindungen. Karlsruhe 1896.

Der Vorsitzende: H. Landolt. Der Schriftführer: A. Pinner.

Mittheilungen.

238. Arthur W. Palmer und William C. Brenke: Ueber symmetrisches Triamidotoluol.

(Eingegangen am 9. April.)

Durch Reduction des symmetrischen Trinitrodibromtoluols haben wir vor Kurzem das Hydrochlorid des symmetrischen Triamidotoluols erhalten.

Das Trinitrodibromtoluol vom Schmp. 229° wird beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure langsam reducirt und man erhält nach mehrtägiger Digestion bei gewöhnlicher Temperatur eine klare Lösung.

Durch Sättigen dieser Lösung mit Salzsäuregas wird das Zinndoppelsalz der Base gefällt; dasselbe wird in Wasser gelöst und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Nach Entfernung des Schwefelzinns wird das klare Filtrat in der Kälte mit Chlorwasserstoffgas gesättigt, worauf eine schneeweisse Masse verflochtener Nadeln ausfällt, welche an der Pumpe abgesaugt, mit Alkohol und Aether gewaschen und darauf im Exsiccator über Schwefelsäure und Kalk getrocknet werden.

Analyse: Ber. für $CH_3 . C_6H_2(NH_2)_3, 3HCl$.
Procente: C 34.08, H 5.68, N 17.06, Cl 43.13.
Gef. » » 33.90, » 5.81, » 17.15, » 42.81.

Die Substanz scheidet sich je nach den Temperatur- und Concentrationsbedingungen der Lösung in mehreren verschiedenen Krystallformen ab. Sie giebt selbst in gesättigten Lösungen keinen Niederschlag mit Platinchlorid.

Schwefelsäure bildet mit dem Körper kurze, derbe Prismen des Sulfats; Pikrinsäure giebt ein schön krystallisirtes Pikrat.

Eisenchloridlösung giebt keine Farbenreaction. Beim Behandeln des Chlorids mit sehr concentrirter Kalilösung scheiden sich Oeltropfen aus, welche bald zu krystallinischen Massen der freien Base erstarren. Die Untersuchung des symmetrischen Triamidotoluols, seiner Verbindungen und Reactionen ist in vollem Gange und soll in Bälde den Gegenstand einer ausführlicheren Mittheilung bilden.

Chemisches Laboratorium der Universität von Illinois.

Champaign, Ill., 24. März 1896.

---

239. E. Schunck und L. Marchlewski: Zur Chemie des Chlorophylls.

(Eingegangen am 4. Mai; mitgetheilt von Hrn. W. Marckwald.)

In den Berichten der Deutschen bot. Gesellschaft (Jahrgang 1896 S. 76) findet sich eine Abhandlung von Hrn. A. Tschirch unter dem Titel: »Der Quarzspectrograph und einige damit vorgenommene Untersuchungen von Pflanzenfarbstoffen«, die uns zu einigen Bemerkungen veranlasst. Trotzdem sich die Aeusserungen des genannten Autors auf unsere Arbeiten beziehen, die nicht an dieser Stelle zur Veröffentlichung gelangten, glauben wir hoffen zu dürfen, dass die folgenden Auseinandersetzungen auch für die Leser dieser Berichte von Interesse sein können, da dieselben sich auf die wohl wichtigsten aller Substanzen, das Chlorophyll und den Blutfarbstoff beziehen.

Seit Berzelius'[1]) Untersuchungen über Chlorophyll weiss man, dass dieser Farbstoff unter dem Einfluss von Salzsäure eine eigenthümliche Umwandlung erfährt. Zu demselben Resultat kam später unabhängig Frèmy und nannte die hierbei entstehenden Körper Phyllocyanin und Phylloxanthin. Man nannte früher diese Erscheinung eine »Spaltung« des Chlorophylls in zwei Bestandtheile, von denen der eine neutrale Eigenschaften, der andere basische besässe. Die Berzelius-Frèmy'schen Arbeiten wurden späterhin von dem Einen[2]) von uns wieder aufgenommen, deren Resultat eine genaue Untersuchung des Phyllocyanins und zahlreicher Abkömmlinge war, sowie auch eine genauere Beleuchtung des Frèmy'schen Phylloxanthins; dieses, nach der ursprünglichen Methode dargestellt, erwies sich als ein Gemisch von gelben Farbstoffen, welche mit Chlorophyll

[1]) Ann. d. Chem. 27.

[2]) Schunck, Proc. Royal Society 1885 348, 1886 184, 1888 448, 1891 302, 1894 351.

nichts gemein haben, und einem braunen Abbauproduct des Chlorophylls, für welches letztere der Name Phylloxanthin beibehalten wurde. Bei den zahlreichen Darstellungen dieser Körper, die im hiesigen Laboratorium vorgenommen wurden, musste es auffallen, dass die relativen Mengen von Phylloxanthin und Phyllocyanin, die bei der sogen. Spaltung des Chlorophylls auftraten, niemals auch nur entfernt constant waren. Dies drängte die Ueberzeugung auf, dass Phylloxanthin und Phyllocyanin stufenweise Abbauproducte des Chlorophylls sind und es handelte sich nunmehr um Feststellung, welcher von diesen Körpern als die Muttersubstanz des anderen zu betrachten ist. Wir fanden alsbald[1]), dass es in der That äusserst leicht ist, Phylloxanthin in Phyllocyanin durch die Einwirkung von Salzsäure umzuwandeln. Der Abbau des Chlorophylls unter dem Einfluss von Säuren verläuft also in 2 Phasen: die erste besteht in der Bildung von Phylloxanthin und die andere des Phyllocyanins. Da Chlorophyll, welches bekanntlich nur drei Absorptionsbänder besitzt, und Phylloxanthin und Phyllocyanin vier bezw. fünf Bänder besitzen, so folgt daraus (und diese Regelmässigkeit findet sich beim Durchmustern sämmtlicher Chlorophyllderivate bestätigt) dass mit dem Abbau des Chlorophylls die Vermehrung von Absorptionsbändern Hand in Hand geht.

Hr. Tschirch kommt zu anderen Resultaten. Aus seinen Aeusserungen[2]) geht hervor, dass, nach ihm, Phyllocyanin in Phylloxanthin umwandelbar ist. Eine solche Annahme ist absolut unrichtig und fällt übrigens auch deswegen gar nicht in Betracht, weil Hr. Tschirch es nicht versucht hat, seine »Vorstellung« an Hand directer Versuche mit reinen Substanzen zu prüfen. Andererseits wird es Niemandem schwer fallen, sich von der Richtigkeit unserer Behauptung zu überzeugen. Es genügt eine ätherische Lösung des Phylloxanthins, welche rothbraun gefärbt ist, und nur vier Absorptionsbänder zeigt, mit überschüssiger conc. Salzsäure eine zeitlang durchzuschütteln. Nach und nach wird die Lösung grün, schliesslich prächtig blaugrün; schüttet man nun das Reactionsproduct in Wasser und extrahirt mit Aether, so bekommt man eine ätherische Lösung mit allen Charakteren einer ätherischen Phyllocyaninlösung. So viel das erste Spaltungsproduct des Chlorophylls, das Phylloxanthin, betreffend. Wir gehen nun zum zweiten über. Dasselbe wurde von dem Einen[3]) von uns in Uebereinstimmung mit Frèmy Phyllocyanin benannt und durch Behandlung eines alkoholischen Blätterex-

[1]) Ann. d. Chem. 284, 101.

[2]) l. c. S. 87 sowie auch Verhandl. d. Wiener Naturforscherversammlung 1894 S. 381.

[3]) Proc. of the Royal Society 1885 S. 348.

tractes mit Salzsäure dargestellt. Tschirch nennt seine ohne Zuhülfenahme von Alkohol (wenigstens nicht im Stadium der Behandlung mit Salzsäure) gewonnene Substanz Phyllocyaninsäure, benutzt also einen Namen, den Frèmy für das freie, aus dem Chlorhydrat gewonnene Phyllocyanin vorgeschlagen hatte. (Mit dem Namen Phyllocyaninsäure bezeichnete auch übrigens Frèmy sowie auch Tschirch[1]) ein Product, welches beim Verdampfen der salzsauren Lösung des Phyllocyanins entsteht. Thatsächlich wird aber hierbei das Phyllocyanin zersetzt[2])).

Diese beiden Substanzen nun, das Phyllocyanin Schunck's, hergestellt durch Behandlung des Chlorhydrates des mit Hülfe von Alkohol hergestellten Productes mit Wasser, und die Phyllocyaninsäure Tschirch's, sollen nach Tschirch verschiedene Substanzen sein. Dies soll daraus folgen, dass die sogen. Phyllocyaninsäure ein Kupfersalz auch ohne die Anwesenheit einer organischen Säure liefert, während das Schunck'sche Phyllocyanin nur Doppelsalze zu bilden vermag. Es wurde übrigens niemals behauptet, dass Tschirch's phyllocyaninsaures Kupfer mit dem Phyllocyaninkupferacetat-Doppelsalz identisch ist, da es geradezu widersinnig wäre, den letzt genannten prächtig krystallisirten und wohl definirten Körper mit dem sogen. Kupferphyllocyanat, dessen Bildungsweise absolut nicht sichergestellt ist, in Parallele zu bringen.

Wir halten es nach wie vor für wahrscheinlich, dass die Tschirch'sche Phyllocyaninsäure keine einheitliche Substanz ist, sondern ein Gemisch von Phyllocyanin mit nicht genügend vollständig getrennten Pflanzenfettsäuren, und dass sie nur Dank der Anwesenheit der letzteren mit Kupfer ohne Zuhülfenahme anderer Säuren zu reagiren vermag. Wir hoffen übrigens diesen Punkt bald definitiv entscheiden zu können, indem wir bereits Vergleichstudien mit Phyllocyaninen, die nach verschiedenen Methoden dargestellt werden, in Angriff genommen haben. Wir müssen jedoch schon heute die Reinheit resp. Verschiedenheit der sogen. Phyllocyaninsäure vom Phyllocyanin um so mehr in Zweifel ziehen, als die Spectren beider Körper nahezu identisch sind, wie aus folgender Zusammenstellung folgt:

	Phyllocyanin	sog. Phyllocyaninsäure
Band I	$\lambda = 695—642$	$\lambda = 680—640$
» II	$\lambda = 620—600$	$\lambda = 620—595$
» III	$\lambda = 572—559$	$\lambda = 570—560$
» IV	$\lambda = 542—525$	$\lambda = 550—530$
» V	$\lambda = 515—487$	$\lambda = 515—490$

Wir gehen nun zum Phylloporphyrin und der sogen. Phyllopurpurinsäure über. Es sind dies Reactionsproducte von Chlorophyll-

[1]) Untersuchungen über Chlorophyll.

[2]) Proc. of the Royal Society 1885 S. 354.

derivaten mit Alkalien bei höheren Temperaturen. Der erste, der diese Reaction studirte, war Hoppe-Seyler. Bei der Einwirkung von Alkalien bei 260° auf das sogen. Chlorophyllan (eine Substanz, welche bekanntlich kein chemisches Individuum repräsentirt) hat dieser Autor einen Körper erhalten, den er Dichromatinsäure benannte, welcher stickstofffrei sein sollte und bereits durch Säuren angeblich zersetzt wird. Wir haben in einer unserer Abhandlungen[1]) darauf hingewiesen, dass diese Hoppe-Seyler'schen Beobachtungen fehlerhaft sind, und trotzdem die besagte Abhandlung der chemischen Welt durchaus leicht zugänglich ist, ist die Sage von der stickstofffreien Dichromatinsäure immer noch in voller Blüthe (vgl. Kossel und Baumann, diese Berichte 28, 1184). Als Resultat der Einwirkung von Alkalien auf hohe Temperaturen entsteht vielmehr, wie wir nachgewiesen haben, eine prächtig krystallisirende, stickstoffhaltige Substanz, die in gewisser Hinsicht Eigenschaften der Hoppe-Seyler'schen Dichromatinsäure besass; so ähnelt beispielsweise das von Hoppe-Seyler beschriebene Spectrum dem des von uns erhaltenen Körpers in vielen Punkten; auch veränderte sich die Substanz unter dem Einfluss von Säuren genau in derselben Art wie die sogen. Dichromatinsäure; nur erkannten wir sofort, dass die Säuren keine Zersetzung der Substanz verursachen, sondern nur mit ihr salzartige Verbindungen eingehen, die abweichende optische Eigenschaften besitzen, aus denen aber mit grösster Leichtigkeit durch Alkalizusatz die ursprüngliche Substanz wiedergewonnen werden kann. Diese Substanz nun nannten wir Phylloporphyrin, acceptirten also den von Hoppe-Seyler vorgeschlagenen Namen für das vermeintliche Spaltungsproduct der Dichromatinsäure.

Nachdem wir constatirten, dass sämmtliche Chloropyllderivate[2]) mit Alkalien auf höhere Temperaturen erhitzt dieselbe Substanz, das Phylloporphyrin liefern, untersuchten[3]) wir noch die sogen. Phyllopurpurinsäure Tschirch's, die durch Erhitzen von Alkachlorophyll mit Alkalien entsteht, und fanden, wie a priori zu erwarten war, dass aus dem von Tschirch Phyllopurpurinsäure benannten Körper (welcher thatsächlich ein Gemisch verschiedener Substanzen vorstellte) sich Phylloporphyrin in krystallisirtem Zustande isoliren lässt. Tschirch beschrieb seine Phyllopurpurinsäure nur an Hand unreiner alkoholischer resp. ätherischer Lösungen, er hat sie niemals, bevor unsere diesbezügliche Abhandlung erschien, krystallisirt erhalten, und muss evident, wie bereits bemerkt, ein Gemisch von Substanzen untersucht haben, da die Tschirch'sche Beschreibung des Spectrums

[1]) Ann. d. Chem. 284, 98.
[2]) Phylloxanthin, Phylloxyamin, Phyllotaonin und Derivate.
[3]) Ann. d. Chem. 284, 90.

seiner Substanz mit der unsrigen für das Phylloporphyrin nicht übereinstimmte — also falsch war. Wir waren daher bereits schon früher der Meinung, dass die Tschirch'sche Phyllopurpurinsäure (Beziehungen dieser Substanz zur sogen. Dichromatinsäure waren Tschirch vollkommen unbekannt geblieben) aus der wissenschaftlichen Literatur gestrichen werden muss, und müssen auch jetzt noch aufs Entschiedenste an solcher Forderung verharren.

Uebrigens scheint Hr. Tschirch, trotzdem ihm nun das Verfahren zur Reinigung des Phylloporphyrins, welches Schunck zum ersten Mal bei der Isolirung der Reactionsproducte der Phyllocyaninalkalischmelze anwandte, bekannt sein muss, immer noch mit unreinem Material zu arbeiten, da seine Zeichnung[1]) des Phylloporphyrinspectrums falsch ist. Das Phylloporphyrin hat kein Band in der Region C; das erste Band liegt vielmehr in der Mitte zwischen C und D. Das Phylloporphyrin hat, wie wir nachgewiesen haben, in spectroskopischer Beziehung eine verblüffende Aehnlichkeit mit dem Hämatoporphyrin Nencki's, auch sind die Formeln nahe verwandt, während nämlich dieselbe für Hämatoporphyrin zu $C_{16}H_{18}N_2O_3$ bestimmt wurde, lautet sie für Phylloporphyrin $C_{16}H_{18}N_2O$ (Tschirch citirt unsere Angaben verkehrt). Wir schlossen hieraus bekanntlich[2]), dass Blutfarbstoff und Chlorophyll nahe verwandte Körper sind. Dieses Resultat will Tschirch bestätigt gefunden haben, was im Lichte der obigen Behauptung betreffend der Tschirch'schen Zeichnung des Phylloporphyrinspectrums nicht recht verständlich ist. Auch ist hervorzuheben, dass die Tschirch'sche Zeichnung des Hämatoporphyrinspectrums ebenfalls nicht ganz richtig ist. Wir wollen hier übrigens ausdrücklich hervorheben, dass der Vergleich beider Körper zweckmässig mit ätherischen Lösungen vorzunehmen ist und nicht mit alkoholischen. Im Uebrigen verweisen wir auf unsere citirten Abhandlungen und erklären, dass, wie angenehm uns auch eine Anerkennung[3]) unserer Arbeiten über Chlorophyll ist, eine gründlichere, das mit grosser Mühe gesammelte und geordnete Beobachtungsmaterial nicht verwirrende, Wiederholung unserer Angaben weit schätzbarer wäre.

Wir fanden bekanntlich, dass Chlorophyll ein Pyrrolabkömmling ist und damit werden die Forschungen nach der Constitution des Chlorophylls, die sich an diesbezügliche über Blutfarbstoff anlegen werden, in eine sichere Bahn gelenkt. Wie es darnach möglich ist, auch jetzt noch unter stickstofffreien Körpern nach chlorophyllartigen Körpern zu suchen, ist uns unbegreiflich. Wir glauben, dass vor

[1]) loc. cit. Tafel VI.

[2]) Ann. d. Chem. 288, 209; 290, 306. Proc. Roy. Soc. 59, 233.

[3]) Vergl. Tschirch, loc. cit. S. 87.

Allem unter den Pyrrolabkömmlingen in dieser Richtung nachzuforschen ist, umsomehr, als bekanntlich Pyrrol und seine Abkömmlinge eminente Farbstoffbildner sind.

Kersal, Manchester.

---

240. D. Vorländer und K. Hobohm: Ueber die Einwirkung von Benzaldehyd auf Diäthylketon.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Halle a/S.]

(Eingegangen am 4. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Schotten.)

Soeben veröffentlichen Petrenko-Kritschenko und Stanischewsky eine Arbeit »Ueber die Condensation der Aldehyde mit Acetondicarbonsäureestern«[1]). Wir werden hierdurch veranlasst, einige Verbindungen kurz zu beschreiben, deren Studium wir ungestört fortsetzen möchten.

Im Verlauf einer Untersuchung über das Verhalten von Malonsäureester gegen ungesättigte Ketone behandelten wir Diäthylketon (1 Mol.) mit Benzaldehyd (1 Mol.) in der Absicht, aus Monobenzaldiäthylketon Hydroresorcinderivate[2]) darzustellen.

Die Versuche hatten den gewünschten Erfolg: Aus Monobenzaldiäthylketon (Schmp. 31°, Sdp. 163° unter 20 mm Druck) und Malonsäureester entsteht Phenyldimethylhydroresorcylsäureester und hieraus Phenyldimethylhydroresorcin.

Ein überraschendes Resultat aber ergab sich bei der Einwirkung von 2 Mol. Benzaldehyd auf 1 Mol. Diäthylketon in Gegenwart von Alkohol und Alkalilauge. Wir erhielten nicht die Dibenzalverbindung $C_{19}H_{18}O$, sondern einen Körper $C_{19}H_{20}O_2$, also $C_{19}H_{18}O + H_2O$. Derselbe bildet sich auch als Nebenproduct bei der Darstellung von Monobenzaldiäthylketon.

Analyse: Ber. Procente:	C 81.41,	H 7.14.	
Gef. »	» 81.93, 81.96,	» 7.25, 7.33.	
(Für $C_{19}H_{18}O$ ber. »	» 87.02,	» 6.87.)	

Die Verbindung $C_{19}H_{20}O_2$ schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus wässrigem Methylalkohol bei 106° und siedet unter 20 mm Druck bei 235—237°. Das zähflüssige Destillat erstarrt allmählich — oft erst nach einigen Wochen — zu den bei 106° schmelzenden Krystallen.

Die Möglichkeit, dass hier eine Verbindung von der Formel

$$CH_3 . \dot{C}H . CO . \ddot{C} . CH_3$$
$$C_6H_5 . CHOH \quad CH . C_6H_5$$

[1]) Diese Berichte 29, 994. [2]) Vorländer, diese Berichte 27, 2053.

vorliegt, ist ausgeschlossen, denn eine so constituirte Substanz müsste unter Wasserverlust leicht in Dibenzaldiäthylketon übergehen. In Wirklichkeit bleibt sie nicht nur bei der Destillation, sondern sogar bei mehrstündiger Behandlung mit kochendem Essigsäureanhydrid unverändert.

Brom, in Chloroform gelöst, wirkt bei Zimmertemperatur nicht addirend, sondern substituirend ein unter lebhafter Bromwasserstoffentwicklung. Das aus Weingeist in glänzend-weissen Nadeln krystallisirende bromhaltige Product hat die Zusammensetzung $C_{19}H_{18}O_2Br_2$. Schmp. 144° unter Zersetzung.

Analyse: Ber. Procente: C 52.05, H 4.11, Br 36.53.
Gef. » » 51.66, » 4.61, » 36.35.

Diese Thatsachen können kaum anders erklärt werden, als durch die Annahme, dass 2 Mol. Benzaldehyd sich mit Diäthylketon zunächst zu einem Ketoglycol verbinden, aus welchem dann unter Wasserabspaltung eine gesättigte, ringförmige Verbindung, das Diphenyldimethyltetrahydro-γ-pyron, entsteht:

$$\begin{array}{l} CH_3 . CH . CO . CH . CH_3 \\ C_6H_5 . CH \qquad\quad CH . C_6H_5 \\ \qquad\quad \diagdown OH\ HO \diagup \end{array} = \begin{array}{l} CH_3 . CH . CO . CH . CH_3 \\ C_6H_5 . CH—O—CH . C_6H_3 \end{array} + H_2O.$$

Für den bromhaltigen Körper sind vielleicht die Formeln

$$\begin{array}{l} CH_3 . CBr . CO . CBr . CH_3 \\ C_6H_5 . CH—O—CH . C_6H_5 \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} CH_3 . CH . CO . CH . CH_3 \\ C_6H_5 . CBr . O . CBr . C_6H_5 \end{array}$$

in Betracht zu ziehen.

Das Diäthylketon verhält sich demnach gegen Benzaldehyd wesentlich anders als Aceton, aus welchem nach den bekannten Untersuchungen Claisen's leicht Dibenzalaceton entsteht. Die Umstände, welche alkylirte zweibasische Säuren, Oxysäuren u. A. zur Anhydridbildung besonders befähigen, geben vielleicht auch Anlass zu der leichten Ringschliessung bei alkylirten Glycolen, während die Reaction bei dem aus Benzaldehyd und Aceton entstehenden Ketoglycol

$$\begin{array}{l} CH_2—CO—CH_2 \\ C_6H_5 . CH \qquad\quad CH . C_6H_5 \\ \qquad\quad \diagdown OH\ HO \diagup \end{array}$$

ausbleibt.

Wir haben bereits eine Anzahl alkylirter Acetone mit Benzaldehyd condensirt, werden uns aber in Folge der Mittheilung von Petrenko-Kritschenko und Stanischewsky mit Acetondicarbonsäureester nicht beschäftigen.

241. Hugo Schiff: Ueber Desamidoalbumin.

(Eingegangen am 5. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Schotten.)

In diesen Berichten 29, 298 habe ich die Verbindungsformen besprochen, welche in Diamiden die sog. Biuretreaction bedingen. Auch bei anderen Diamiden, welche diesen Verbindungsformen entsprechen, wie z. B.:

$HO . CH(CO . NH_2)_2$	$(CH_3)_2C(CO . NH_2)_2$	$\begin{matrix} CO . NH_2 \\ CO . NH . C_2H_5 \end{matrix}$
Tartronamid	Dimethylmalonamid	Aethyloxamid

und einigen anderen, habe ich inzwischen die Biuretreaction constatiren und damit die dort aufgestellte Ansicht weiter bestätigen können.

Die Biuretreaction des Albumins wurde in jener Mittheilung ebenfalls auf eine ähnliche Diamidgruppe zurückgeführt. Daraufhin habe ich gesucht aus dem Albumin, durch Desamidirung, die jene Reaction bewirkende Gruppe zu eliminiren. Die Versuche haben auch den gewünschten Erfolg gehabt, sind aber noch nicht zum Abschluss gelangt. Wenn ich heute über dieselben vorläufig berichte, so bin ich hierzu durch eine Mittheilung von C. Paal (diese Berichte 29, 1084) veranlasst, welcher, von ganz verschiedenem Gesichtspunkte ausgehend, bei Peptonen ähnliche Reactionen mit Erfolg durchgeführt hat.

Lösungen von Eieralbumin mit 2 bis 3 pCt. Trockensubstanz wurden mit wenigen Grammen Natriumnitrit versetzt, auf 35—40° erwärmt und allmählich wurde verdünnte Essigsäure (25 pCt.) in kleinen Antheilen zugefügt. Nur in solcher Weise ist der massenhaft auftretende Schaum einigermaassen zu bewältigen. Es entwickelt sich Stickstoff, dem etwas Kohlensäure beigemengt ist. Man erhält schliesslich eine strohgelbe unlösliche Verbindung, welche mit Wasser und lauwarmer verdünnter Salzsäure (10 pCt.) ausgewaschen und nach dem Trocknen noch mit Alkohol und Aether extrahirt wird.

Die so erhaltene Verbindung ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, sowie in verdünnten Säuren und in Alkalicarbonaten nicht löslich. Die Lösung in erwärmter concentrirter Schwefelsäure, mit Wasser verdünnt und in Jodkaliumkleister gegossen, giebt keine Reaction auf Oxyde des Stickstoffs. Aetzende Alkalien färben die Substanz nicht wesentlich dunkler und lösen sie nur langsam. Sie verhält sich vollkommen verschieden von Xanthoproteïnsäure oder den von O. Loew (Journ. prakt. Chem. (II), 3, 180 und 5, 434) beschriebenen Nitroalbuminen, welche unter den gegebenen Versuchsbedingungen nicht entstehen können. Die tiefviolette Biuretreaction des Ausgangsproducts ist nicht mehr vorhanden. Höchstens tritt noch ein blasses Roth auf. Auch die Millon'sche Reaction ist, wo vorhanden, bedeutend abgeschwächt. — Der Stickstoffgehalt zeigt sich um mehr als 1 pCt.

vermindert. Das bis jetzt gefundene Minimum beträgt 14.7 pCt.; ich glaube aber, dass der Stickstoff bei gut gelungenen Präparaten noch weiter herabgedrückt werden kann.

Das Desamidoalbumin ist aber noch verdaulich. Nach Versuchen, welche Dr. F. Bottazzi im hiesigen physiologischen Laboratorium vergleichsweise ausgeführt hat, ist Desamidoalbumin, bei Anwendung von Hundemagensaft, etwas langsamer verdaulich als das ursprüngliche Albumin; aber die Verdauung ist eine vollständige. Beim Erwärmen des Digestats auf etwa 70—75° schieden sich wenige Flocken ab. Das Filtrat gab bei Neutralisation oder auf Zusatz von Ammoniumsulfat nur eine höchst geringe Fällung. Das gewonnene Desamidopepton ist leicht und ohne Rückstand in starkem Alkohol (95 pCt.) löslich. Mit wenig Kupfersulfat und Kalilauge geben verdünnte Lösungen eine gelbe, concentrirte eine orangefarbene Flüssigkeit. Die rosenrothe sog. Biuretreaction ist nicht mehr vorhanden.

In letzterer Beziehung ist das erhaltene Desamidopepton verschieden von dem von C. Paal beschriebenen, womit er noch die Biuretreaction erhielt. Die Verschiedenheit der beiderseits erhaltenen Desamidopeptone kann etwa in folgender Weise aufgefasst werden. Die Amidgruppen ($CO \cdot NH_2$), ($CS \cdot NH_2$) etc., welche ich als Ursache der Biuretreaction betrachte, sind nicht basischer Natur. Mit solchen Amidgruppen, soweit sie im Pepton erhalten bleiben, wird sich also Salzsäure nicht verbinden. In Paal's Peptonchlorhydrat ist also die Salzsäure mit, vielleicht Aminsäureresten angehörenden, Amingruppen verbunden anzunehmen. Bei der doppelten Umsetzung mit Silbernitrit wird demnach die salpetrige Säure an diese Amingruppen treten und sie desamidiren, während die die Biuretreaction bewirkenden Amidgruppen erhalten bleiben. Es wäre möglich, dass Paal's und meine Versuche, wenn auch von ganz verschiedenem Gesichtspunkte aus und zu ganz anderem Zwecke unternommen, sich doch in erfreulicher Weise ergänzten.

Wird Eieralbumin, in 5 bis 6 proc. Kalilauge gelöst, auf dem Wasserbade erwärmt bis gegen 2 pCt. des Albumins an Ammoniak entwichen sind, dann zeigt sich ebenfalls die Biuretreaction sehr abgeschwächt. Auch in diesem Falle werden also zunächst die Diamidgruppen angegriffen, während Rückstände von Aminsäuren unter diesen Bedingungen nur sehr schwierig desamidirt werden.

Durch einen Hinweis Paal's habe ich eine mir entgangene Abhandlung über Eiweisskörper von O. Loew (Journ. f. prakt. Chem. (II), 31, 134) verglichen und fand auf derselben Seite die Angabe, dass Oxamid mit kalter Kalilauge übergossen auf Zusatz einer Spur von Kupfersulfat eine schwach zwiebelrothe Färbung entstehen lässt. In Rücksicht auf eine früher von mir gemachte Bemerkung: es sei auffallend, dass die Biuretreaction früher nicht beobachtet worden sei, ersieht man, dass O. Loew sie bereits 1885 gekannt hat. Die An-

gabe ist aber damals, als nicht mit anderen ähnlichen Thatsachen systematisch zusammenhängend, nicht gehörig beachtet worden. In derselben Abhandlung (S. 142) spricht Loew von Oxydationsversuchen mittels salpetriger Säure, bei welchen er, falls die Einwirkung nicht zu intensiv war, das Desamidoalbumin vielleicht schon in Händen gehabt hat.

Florenz, Universitätslaboratorium.

---

242. St. Niementowski: Zur Kenntniss der Oxydationsvorgänge in der Chinazolinreihe.

[Vorgelegt d. Akad. d. Wissensch. in Krakau am 4. Mai 1896.]

(Eingeg. am 5. Mai; mitg. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald).

In der chemischen Literatur sind an verschiedenen Stellen zahlreiche Angaben zerstreut über das Verhalten der Chinazolinverbindungen bei der Oxydation. Dieselben beziehen sich meistens auf di- und tetra-hydrirte, am Stickstoffringe durch Alkyle substituirte Chinazoline, zum Theil auf gewisse, den Ketotetrahydrochinazolinen entsprechende Thiotetrahydroderivate[1]).

Meine Oxydationsversuche reichen in das Jahr 1892 zurück, als ich auf diesem Wege die Lösung der Frage nach der Constitution beider, von mir aufgefundener[2]) Nitroderivate des *m*-Methyl-*o*-Uramidobenzoyls in Angriff genommen habe. Ich hoffte, dass die Verbrennung des Stickstoffringes gelingen und zu bekannten Benzolabkömmlingen führen werde; statt dessen zeigte sich aber, dass nur die Methylgruppe des *m*-Methyl-*o*-Uramidobenzoyls unter Bildung des Carboxyls der oxydirenden Wirkung anheimfällt.

Später habe ich die Oxydationsversuche auf einige δ-Oxychinazolinverbindungen ausgedehnt, die durch meine Synthese[3]) zu leicht zugänglichen Körpern geworden sind. Aber auch hier, ähnlich wie bei dem *m*-Methyl-*o*-Uramidobenzoyl, verlief die Reaction äusserst

---

[1]) C. Paal und M. Busch, Diese Berichte **22**, 2690, 2697. H. G. Söderbaum und O. Widman, ibid. **22**, 2939. C. Paal u. Fr. Krecke, ibid. **24**, 3055. Aug. Bischler und D. Barad, ibid. **25**, 3092. Aug. Bischler u. F. J. Howell, ibid. **26**, 1395. C. Paal, Journ. prakt. Chem. **48**, 547, 553, 560, 574. M. Busch, ibid. **51**, 127, 265, 135, 275. 129; **52**, 377, 393, 399.

[2]) St. v. Niementowski, Journ. prakt. Chem. **51**, 510.

[3]) Journ. prakt. Chem. **51**, 564.

träge, sodass meine Resultate sich in dieser Richtung vorläufig auf die Umwandlung des δ-Oxychinazolins in *o*-Uramidobenzoyl und Darstellung einiger Salze der δ-Oxychinazolinverbindungen beschränken.

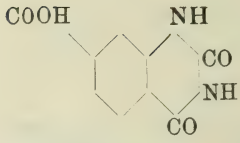
Oxydation des *m*-Methyl-*o*-Uramidobenzoyls. *o*-Uramidobenzoyl-*m*-carbonsäure.

Lässt man Chromsäure auf *m*-Methyl-*o*-Uramidobenzoyl in Eisessiglösung einwirken, so beobachtet man während des mehrstündigen Erhitzens eine stete Entwicklung der Kohlensäure, und beim Erkalten der Reactionsmasse krystallisirt unverändertes *m*-Methyl-*o*-Uramidobenzoyl, Schmp. 317° C., aus. Diese Substanz widersteht demnach hartnäckig der Einwirkung der Chromsäure, einmal angegriffen verbrennt sie jedoch total zu Kohlensäure.

Günstigere Resultate erhält man bei Anwendung des Kaliumpermanganats. In wässrig-schwefelsaurer heisser Suspension des *m*-Methyl-*o*-Uramidobenzoyls verschwindet rasch die rothe Farbe des Kaliumpermanganates; aus klaren Filtraten krystallisirt bei entsprechender Concentration unverändertes *m*-Methyl-*o*-Uramidobenzoyl, neben gallertartig aussehenden, zu Kugeln zusammengeballten, halbdurchscheinenden Massen der neuen Säure. Die Anwesenheit dieser Substanz bedingt intensive, bläuliche Fluorescenz der Lösung. Bedeutender Ueberschuss an Kaliumpermanganat ist erforderlich, um das ganze Quantum des *m*-Methyl-*o*-Uramidobenzoyls zu oxydiren. Es wurden z. B. auf 5.3 g dieser Substanz, suspendirt in ca. $1^1/_2$ L. Wasser, 40 g conc. Schwefelsäure, und in kleinen Portionen die wässrige Lösung von 13.6 g Kaliumpermanganat verwendet. Es resultirte nach Verarbeitung der manganosulfathaltigen Filtrate und nach Extraction mit Eisessig, behufs Scheidung der nichtoxydirten Antheile, kaum 1 g *o*-Uramidobenzoyl-*m*-carbonsäure. An nichtoxydirter Substanz wurden in diesem Versuche 1.6 g zurückgewonnen, was in Anbetracht der verbrauchten, zweifach theoretischen Kaliumpermanganatmenge die grosse Beständigkeit des *m*-Methyl-*o*-Uramidobenzoyls genügend illustrirt.

Leichter scheint die Oxydation in der Kochhitze der alkalischen Lösung zu verlaufen. Neue Portionen des Kaliumpermanganates habe ich bis zu dem Zeitpunkte eingetragen, wo die rothe Farbe der Lösung erst nach zweistündigem Kochen verschwand. Aus der vom Braunstein abfiltrirten, alkalischen, eventuell entsprechend eingedampften Flüssigkeit wurde durch Salzsäure die *o*-Uramidobenzoyl-*m*-Carbonsäure als voluminöser Niederschlag ausgeschieden, am Filter mit Wasser gehörig ausgewaschen, getrocknet, mit Eisessig ausgekocht und schliesslich analysirt.

Analyse: Ber. für



Analyse: Ber. Procente: C 52.43, H 2.91, N 13.59.
Gef. » » 52.14, 52.81, » 2.04, 3.15, » 13.82.

o-Uramidobenzoyl-*m*-carbonsäure erscheint unter der Lupe als traubenartiges, hellgelbes Gebilde. Sie zersetzt sich mit Schwärzung bei ca. 405° C., ist praktisch unlöslich in sämmtlichen indifferenten und sauren organischen Solventien und in Wasser, von organischen Basen, Anilin, Phenylhydrazin u. dergl. wird sie aufgenommen unter Bildung gewisser, nicht näher untersuchter Derivate. Löslich in Alkalien und Ammoniak, unlöslich in Säuren.

Die Reindarstellung der Substanz begegnet Schwierigkeiten infolge ihrer Unlöslichkeit und gewisser Neigung zur Bildung colloïdaler gummöser, schwer trocknender Massen. Eine derartige halb durchscheinende Substanz enthielt laut Analyse noch nach dreimonatlichem Trocknen an der Luft anderthalb Molekel Wasser:

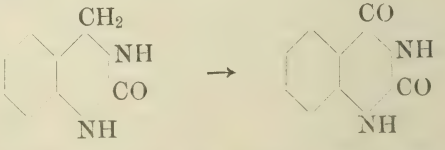
Analyse: Ber. für $C_9H_6N_2O_4 + 1^1/_2 H_2O$.
Procente: C 46.35, H 3.86.
Gef. » » 46.43, » 4.06.

Verdünnte ammoniakalische Lösungen der Säure zeigen intensive bläuliche Fluorescenz, die scheinbar bei concentrirteren Lösungen schwächer auftritt.

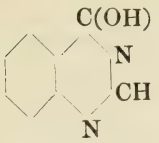
In neutral-wässriger Lösung des Ammoniumsalzes fällt Silbernitrat das Silbersalz der *o*-Uramidobenzoyl-*m*-carbonsäure als weissen, flockigen, in kochendem Wasser unlöslichen, in Ammoniak löslichen Niederschlag aus.

Oxydation des δ-Oxychinazolins.
o-Uramidobenzoyl.

Bekanntlich haben Söderbaum und Widman das Ketotetrahydrochinazolin mit Chromsäure, und M. Busch mit Kaliumpermanganat in *o*-Uramido-



benzoyl übergeführt. Angesichts dieser Thatsachen war es sehr wahrscheinlich, dass auch das δ-Oxychinazolin



unter analogen Bedingungen dasselbe *o*-Uramidobenzoyl liefern werde. Das Experiment bestätigte die Voraussicht, zeigte aber gleichzeitig, dass δ-Oxychinazolin bedeutend schwerer als Ketotetrahydrochinazolin der oxydirenden Wirkung unterliegt. Es gelang mir nur nach dem von Söderbaum und Widman angegebenen Chromsäureverfahren minimale Mengen des *o*-Uramidobenzoyls darzustellen; die Versuche mit Kaliumpermanganat, nach Busch, verliefen resultatlos.

2 g δ-Oxychinazolin in wenigen Gramm Eisessig wurden mit einer Auflösung von 6.6 g Chromsäure in 20 ccm Eisessig versetzt und unterm Rückfluss im Wasserbade sechs Tage lang erhitzt. Das Einwirkungsproduct, eine dickflüssige dunkelgrüne Masse, mit eingebettetem weissen schleimigen Niederschlage, wurde mit Eisessig verrührt, filtrirt, und der Rückstand aus Eisessig umkrystallisirt. Nach dem Erkalten des Lösungsmittels schieden sich perlmutterglänzende Blättchen des *o*-Uramidobenzyls, welches gleichzeitig neben einem aus Anthranilsäure und Harnstoff bereiteten Präparate, bei 344° schmolz.

Chromat des δ-Oxychinazolins, $C_8H_6N_2O \cdot CrO_3$, zeichnet sich durch besondere Beständigkeit aus. Neben dem obenerwähnten weissen Niederschlage krystallisirt manchmal trotz mehrtägigen Erhitzens der Reactionsmasse, das pommeranzrothe Chromat. Zum Zwecke der Analyse wurde es in kalter Eisessiglösung aus Componenten bereitet und durch Abwaschen von überschüssiger Säure mit Eisessig und Wasser gereinigt.

Analyse: Ber. für $C_8H_6N_2O \cdot CrO_3$.
Procente: C 39.02, H 2.44, N 11.38, Cr 21.14.
Gef. » » — , » 2.75, » 10.96, » 20.75.

Es krystallisirt in derben, vierseitigen, pommeranzrothen Täfelchen. Verkohlt im Capillarrohr erhitzt bei 200° C. In heissem Wasser ziemlich leicht löslich.

Oxydation des β-Methyl-δ-oxychinazolins.

Chlorwasserstoffsaures Salz des β-Methyl-δ-oxychinazolins, $C_9H_8N_2O \cdot HCl$. Da die Oxydation der Methylgruppe des *m*-Methyl-*o*-uramidobenzoyls am glattesten mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung verlief, hoffte ich auch beim β-Methyl-δ-oxychinazolin mit dieser Mischung die besten Resultate zu erzielen. Scheinbar war auch der Verlauf der Reaction in diesem Falle analog dem oben beschriebenen. Nach Ansäuern der entsprechend concentrirten Reactionsmassen mit Salzsäure schieden sich schöne Krystalle vom

Zersetzungspunkt 336° C. ab, die ich anfangs für die gesuchte Säure hielt. Trotz mehrfachen Umkrystallisirens der Substanz wurden aber immer ungenaue analytische Resultate erzielt. Zum Zwecke der weiteren Reinigung sollte die vermeintliche Säure in das Ammoniumsalz übergeführt werden, und da stellte sich unerwartet bei dieser Gelegenheit heraus, dass sie nichts anderes als das salzsaure Salz der ursprünglichen Oxychinazolinbase war. Die Substanz enthielt nämlich in sämmtlichen Fractionen Chlorwasserstoffsäure, und ergab in wässriger Lösung mit Ammoniak versetzt die Krystallisation weisser Nadeln des bei 232° schmelzenden β-Methyl-δ-oxychinazolins. Der für das chlorwasserstoffsaure Salz dieser Base berechnete Kohlenstoff-, Wasserstoff- und besonders Stickstoff-Procentgehalt stimmte nahe überein mit demjenigen der gesuchten δ-Oxychinazolin-β-carbonsäure, $C_9H_6N_2O_3$.

Analyse: Ber. für $C_9H_6N_2O_3$.
Procente: C 56.84, H 3.15, N 14.73.

Ber. für $C_9H_8N_2O$. HCl.
Procente: C 54.96, H 4.59,
Gef. » » 54.87, 55.28, 55.31, 54.60, 54.81, » 4.62, 4.72, 4.58, 5.66, 4.85,
N 14.25, Cl 18.06.
» 14.20, 14.87, » 17.29.

Dieses Salz krystallisirt aus heissem Wasser, in welchem es ziemlich leicht löslich ist, in derben Plättchen vom Zersetzungspunkt 336° C. In organischen Solventien, wie Alkohol, Benzol, ist es sehr schwer löslich und krystallisirt daraus in feinen, schneeweissen Nadeln.

Salpetersaures Salz des β-Methyl-δ-oxychinazolins, $C_9H_8N_2O$. HNO_3. Ebenso erlitt die Base (2 g) keine Oxydation durch 24stündiges Kochenlassen mit (10 g) Salpetersäure (spec. Gew. 1.4 verdünnt mit 40 g Wasser). Aus der erkalteten Lösung schieden sich weisse, bei 195° C. schmelzende Nadeln des Nitrats.

Analyse: Ber. für $C_9H_8N_2O$. HNO_3.
Procente: N 18.83.
Gef. » » 18.16.

Chromat des β-Methyl-δ-oxychinazolins, $C_9H_8N_2O$. CrO_3. Analog dem Verhalten des δ-Oxychinazolins entsteht bei dem nächsten Homologen jener Base als erstes Einwirkungsproduct der Chromsäure in kaltem Wasser schwerlösliches Chromat. Es krystallisirt in gelben Warzen und zersetzt sich plötzlich bei 182°. Als charakteristisches Merkmal dieses Salzes sei hervorgehoben, dass es sehr rasch in directem Sonnenlichte seine Farbe in Dunkelbraun wechselt.

Analyse: Ber. für $C_9H_8N_2O$. CrO_3.
Procente: Cr 20.00.
Gef. » » 19.39.

Der durchgehends negative Verlauf der Oxydationsversuche am β-Methyl-δ-oxychinazolin zeigt die eigenthümliche Beständigkeit dieses Moleküls: es widersteht den Angriffen der meisten Reagentien, event. bei gelungenem Eingriff, wie z. B. bei der Kaliumpermanganateinwirkung, verbrennt es sofort zu Kohlensäure.

Lemberg, im April 1896. Technische Hochschule. Laboratorium für allgemeine Chemie.

---

243. Carl Goldschmidt: Ueber die Einwirkung von Formaldehyd auf Phenylhydrazin in saurer Lösung.

(Eingegangen am 6. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Schotten.)

Da von anderer Seite in derselben Richtung gearbeitet wird[1]), möchte ich in Kürze über die Wirkung des Formaldehyds in saurer Lösung auf aromatische Hydrazine berichten.

Durch Einwirkung von Formaldehyd auf freies Phenylhydrazin erhielt Tollens[2]) einen bei 184° schmelzenden Körper; derselbe besitzt die Formel $(C_6H_5N_2)_2(CH_2)_3$. Beim Stehenlassen einer salzsauren Lösung von Phenylhydrazin mit Methylal bekam ich nach 3 Tagen einen gelblich-weissen Körper, der, aus Ligroïn umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 112° zeigte. Wie die Analyse ergab, ist er isomer mit dem von Tollens erhaltenen.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{16}N_4$.

Procente: C 71.43, H 6.35, N 22.22.

Gef. » » 71.47, » 6.57, » 22.06.

Die Analyse und die Molekulargewichtsbestimmung weisen hier auf die Constitution: $CH_2(NC_6H_5 . N : CH_2)_2$.

Die Darstellung dieser Verbindung gelang nicht immer; wie es scheint, ist ein Ueberschuss von Phenylhydrazin erforderlich, da sonst leicht Verharzung eintritt.

Bei der Einwirkung von Formaldehyd auf Phenylhydrazin in salzsaurer Lösung bekam ich einen Sauerstoff enthaltenden Körper vom Schmp. 128°, der aus Ligroïn und Alkohol in rhombischen Tafeln krystallisirt. Um diesen Körper zu bereiten, wurden 20 g Phenylhydrazin in stark salzsaurer Lösung auf dem Wasserbade erwärmt. Es wurde so lange die Lösung des Formaldehyds zugegeben, als noch ein Niederschlag entstand. Der klebrige, gelblich-weisse Niederschlag wurde aus Ligroïn umkrystallisirt. Der Körper ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Aether sowie in heissem Ligroïn

[1]) Chem.-Zeitung 20, 306. [2]) Diese Berichte 18, 3300.

und Alkohol. Mit Eisenchlorid und Salzsäure entsteht eine rothviolette Färbung. Beim Kochen mit starker Salzsäure tritt Verharzung ein. Beim Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung entsteht ein Chlorhydrat, welches an der Luft verharzt. Der Körper ist eine sehr schwache Base.

Die Analysen ergaben:

Procente: C 68.65, 68.40, 68.36, H 6.57, 6.61, 6.42, N 20.12, 20.31, 20.56.

Dieses entspräche der Formel $C_{16}H_{18}N_4O$. — Die Constitution wäre vielleicht:

$$CH_2 \begin{matrix} N(C_6H_5) \cdot N \cdot CH_3 \\ > CO \\ N(C_6H_5) \cdot N \cdot CH_3 \end{matrix}$$

Für $C_{16}H_{18}N_4O$ berechnete Procente: C 68.1, H 6.38, N 19.9.

Ueber die Einwirkung von Formaldehyd auf sym. und asym. Methylphenylhydrazin werde ich demnächst berichten.

---

244. Oskar Unger und K. A. Hofmann: Zur Kenntniss des Thiodiphenylamins.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 7. Mai.)

Wie der Eine von uns bereits mitgetheilt hat[1]), entsteht beim Verschmelzen von Thiodiphenylamin mit Anilin und Anilinchlorhydrat unter Luftzutritt eine schön blaue Substanz, deren weitere Untersuchung von uns beiden gemeinsam in Arbeit genommen wurde. Wie wir an anderem Orte mittheilen werden, lässt sich unter Abkürzung der Reactionsdauer die Ausbeute an den blauen Farbstoffen bedeutend verbessern, wenn man der Schmelze gewisse oxydirend wirkende Körper beifügt oder wenn man statt des Thiodiphenylamins die violetschwarze Substanz anwendet, die aus dessen ätherischer Lösung durch salpetrige Dämpfe gefällt wird. Auf die Natur dieses Productes kommen wir am Schlusse dieser Mittheilung zu sprechen und wollen nur vorausschicken, dass daraus durch Einwirkung von Chlorwasserstoff je nach den Bedingungen Mono-, Di- und namentlich Tetrachlorthiodiphenylamin in guter Ausbeute entstehen.

Zur Darstellung dieser bisher unbekannten Chlorsubstitutionsproducte löst man Thiodiphenylamin in absolutem Aether mit 3—4 pCt. Chlorwasserstoffgehalt. Bei höherem Chlorwasserstoffgehalt löst sich das Thiodiphenylamin nicht mehr auf, sondern verwandelt sich

[1]) Diese Berichte 27, 3324.

in ein weisses krystallinisches Pulver, das, schnell auf Thon getrocknet, annähernd den Chlorgehalt eines Thiodiphenylaminchlorhydrats besitzt, beim Liegen an der Luft sich aber unter Abgabe von Salzsäure zersetzt. In feinen Nadeln erhält man das Chlorhydrat, wenn man eine alkoholische Lösung von Thiodiphenylamin ohne Kühlung mit Chlorwasserstoff sättigt und dann auf 0° abkühlt.

In die ätherische, 3—4 pCt. Salzsäure enthaltende Lösung leitet man unter starker Kühlung die nitrosen Dämpfe, die aus Salpetersäure vom spec. Gew. 1.3 mit arseniger Säure entwickelt werden. Der zuerst entstehende braune Niederschlag setzt sich nach einiger Zeit zu einem violetschwarzen Pulver zusammen, während der überstehende Aether zum Schlusse gelbroth gefärbt erscheint.

Man erhält so mit 120—125 pCt. Ausbeute eine amorphe Masse, die mit warmem Alkohol ausgezogen wird, wobei niedrig chlorirte Producte in Lösung gehen, während Tetrachlorthiodiphenylamin zurückbleibt.

Man kann übrigens auch Thiodiphenylamin ohne Chlorwasserstoff, in ätherischer Lösung, mit salpetriger Säure behandeln und den Niederschlag mit alkoholischer Salzsäure erwärmen. Man erhält hierbei die beste Ausbeute an Tetrachlorderivat.

Schliesslich erhält man auch ein Gemenge von Mono- und Dichlorthiodiphenylamin, wenn man drei Theile Thiodiphenylamin in alkoholischer Salzsäure mit einem Theil Natriumnitrit, in wenig Wasser gelöst, etwa eine Stunde lang bei 0° behandelt und dann mit Kupferpulver versetzt. Letzteres entfernt die unverbrauchte salpetrige Säure. Aus dem Filtrat gewinnt man die Reactionsproducte durch Fällen mit Wasser.

Tetrachlorthiodiphenylamin

hinterbleibt beim Ausziehen der Reactionsproducte mit heissem Alkohol in unreinem Zustande, wird aber durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Benzol leicht vollkommen rein erhalten. — Es bildet sich auch in erheblicher Menge beim Verschmelzen des Einwirkungsproductes von salpetrigen Dämpfen auf Thiodiphenylamin in Aether, mit Anilin und Anilinchlorhydrat, und hinterbleibt beim Ausziehen der blauen Farbstoffe mit Alkohol. Die unter II angeführten Analysen wurden mit dem so gewonnenen Material ausgeführt:

Analyse: Ber. für $C_{12}H_5NSCl_4$.

Proc.: N 4.2, Cl 42.1, S 9.5

Gef. » I. » 4.2, » 42.2, » —

II. » 4.0, » 42.1, » 9.9.

Tetrachlorthiodiphenylamin krystallisirt aus Benzol in feinen, schwach gelblichen, haarfeinen Nadeln, die sich beim Absaugen verfilzen. Schmp. 235°. Schwerlöslich in siedendem Alkohol, leichtlös-

lich in heissem Benzol, aus dem es sich beim Erkalten fast vollkommen abscheidet.

Concentrirte Schwefelsäure löst in der Kälte nicht, beim Erwärmen entsteht eine prachtvoll tiefviolette Lösung. Diese zeigt im Spectralapparat ein scharfes Band mit dem Absorptionsmaximum $\lambda = 596$.

Das Tetrachlorproduct lässt sich auch in geringer Ausbeute durch directe Chlorirung von Thiodiphenylamin in Chloroformlösung bei 30° erhalten. Benzol entzieht der nach einstündiger Einwirkung des Chlorstroms gebildeten dunklen, schmierigen Masse ein Gemenge von Dichlor- und Tetrachlorthiodiphenylamin, die durch siedenden Alkohol getrennt werden können. Der ungelöst gebliebene Rückstand besass Schmelzpunkt und Eigenschaften des Tetrachlorderivates.

Bei directem Erwärmen des Tetrachlorthiodiphenylamins mit hochconcentrirter Salpetersäure entweicht Chlor und es entsteht ein Nitrokörper. Verdünnt man dagegen die Salpetersäure mit dem gleichen Gewicht Eisessig, so erhält man nach dreistündigem Erwärmen auf dem Wasserbad eine rothbraune Lösung; fällt man diese mit Wasser und krystallisirt mehrere Male aus Eisessig um, so schiessen hellröthliche, glänzende Prismen an, die bei der Reduction keinen Farbstoff liefern und bei der Analyse angenähert die Zusammensetzung eines Sulfoxyds ergaben:

Analyse: Ber. für $C_{12}H_5NSCl_4O$.
Procente: S 9.0, Cl 40.1, N 3.9.
Gef. » » 9.5, » 39.2, » 4.4.

Das Tetrachlorthiodiphenylamin ist demnach ohne Verlust von Chlor nicht nitrirbar; nun ist sowohl die Para- als die Orthostellung der Einwirkung der Salpetersäure zugänglich; es muss daraus geschlossen werden, dass das Chlor in dem vorliegenden Körper beide Ortho- und beide Parastellungen besetzt.

Die in den alkoholischen Auszügen der ursprünglichen Reactionsproducte (neben etwas Thiodiphenylamin) enthaltenen, niedrig chlorirten Körper werden aus ihrer Lösung zweckmässig durch viel Wasser gefällt und aus wenig Benzol umkrystallisirt.

Hierbei erhält man sofort homogen aussehende, schwach grünliche, silberglänzende Blättchen, die bei der Analyse ergaben:

Analyse: Ber. für $5\,C_{12}H_8NSCl + 2\,C_{12}H_7NSCl_2$.
Procente: Cl 18.2, S 13.4, N 5.7.
Gef. » « 18.2, » 13.2, » 5.7.

Es handelt sich also um ein Gemisch, trotz der scheinbaren Einheitlichkeit. Auch das Absorptionsspectrum der intensiv blaustichig rothen concentrirten schwefelsauren Lösung zeigt dies deutlich. Es wurden nämlich folgende Absorptionsmaxima der Hauptbande be-

obachtet[1]) 1. $\lambda = 569$; 2. $\lambda = 544$; 3. $\lambda = 520$. Diese letztere fällt zusammen mit der Hauptabsorption des Thiodiphenylamins[2]). Die Differenz der Wellenlängen zwischen 2. und 3. beträgt 24, zwischen 1. und 2. aber 25, also fast gleiche Abstände. Diese Beobachtung führte unter Berücksichtigung der von G. Krüs) hinsichtlich der Absorptionsspectra organischer Farbstoffe und ihrer Substitutionsproducte festgestellten Gesetzmässigkeiten zu der Annahme, dass $\lambda = 544$ einem Mono- und $\lambda = 569$ einem Dichlorthiodiphenylamin entsprächen. Dies wurde durch die Isolirung der einzelnen Derivate bestätigt.

Da nun die Krystalle sich unter dem Polarisationsmikroskop als völlig einheitlich erwiesen, so liegt hier ein ähnlicher Fall von Isomorphismus vor, wie ihn Muthmann[4]) an den von Koenigs und Comstock[5]) dargestellten Cinchoninderivaten Hydrobromcinchen und Bibromcinchen beobachtet hat.

Dichlorthiodiphenylamin lässt sich aus dem oben beschriebenen isomorphen Gemisch durch lange fortgesetztes Umkrystallisiren aus Benzol und Alkohol isoliren. Hierbei steigt der Schmelzpunkt langsam bis 225—227°. Der grösste Theil des Dichlorderivates geht aber in den Mutterlaugen verloren.

Das reine Präparat krystallisirt aus Alkohol in feinen, farblosen silberglänzenden Blättchen, die für sich wieder aus einem Haufwerk dünner Lamellen bestehen. An der Luft färben sie sich, ähnlich wie Thiodiphenylamin selbst, allmählich grün. In fast allen organischen Lösungsmitteln löslich, in Wasser unlöslich. Schmp 225—227°, unter theilweiser Zersetzung. Conc. Schwefelsäure löst mit kirschrother, äusserst intensiver Farbe und purpurnem Ablauf. Diese Lösung zeigt ein breites Band in Grün, mit dem Maximum $\lambda = 569$. Schwächere Bande, sowie die schwache, continuirliche Absorption im Violet werden nur bei stärkerer Concentration sichtbar. Eisenchlorid und Silbernitrat färben die verdünnte alkoholische Lösung tief grasgrün.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_7NSCl_2$.

Procente: C 53.7, H 2.6, N 5.2, S 11.9, Cl 26.5.

Gef. » » 53.5, » 2.8, » 5.7, » 12.4, » 26.8.

Eine Molekulargewichtsbestimmung aus der Siedepunktserhöhung in Aether ergab 274 statt 268.

Zur Bestimmung des Ortes der Chloratome wurde das Dichlorthiodiphenylamin genau nach Bernthsen's Vorschrift[6]) nitrirt. Es

[1]) Es wurden nur die besonders charakteristischen Absorptionen bestimmt, die im violetten Theile des Spectrums vorhandene Trübung nicht berücksichtigt.

[2]) Diese Berichte **27**, 3321.

[3]) Zeitschr. f. physikal. Chem. **2**, 300.

[4]) Diese Berichte **20**, 2523.

[5]) Diese Berichte **20**, 2510.

[6]) Ann. d. Chem. **230**, 91.

entstand der Hauptsache nach ein Dinitrodichlordiphenylaminsulfoxyd, das aus der Salpetersäure in gelben Nadeln auskrystallisirte. Die Ausbeute betrug 75 pCt. vom angewandten Thiodiphenylamin.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_5N_3O_5SCl_2$.
Procente: N 11.2, Cl 19.0.
Gef. » » 11.4, » 18.3.

Bei der Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure gab dieser Nitrokörper Leukoisothionin, wobei also die Nitrogruppe reducirt und der am Schwefel sitzende Sauerstoff (gemäss dem Verhalten der Sulfoxyde) entfernt wurde. Letzteres dürfte auch für die Chloratome anzunehmen sein, da der Farbstoff in wässriger Lösung ein breites Spectralband mit dem Maximum $\lambda = 532$ gab, also mit dem Isothionin von Bernthsen mit $\lambda = 535$ übereinstimmte; für Thionin fand Bernthsen $\lambda = 605$ und 565. Auch die Leichtigkeit, mit der sich der Farbstoff in conc. Salzsäure mit violetrother Farbe löste, sprach für die Identität mit Isothionin.

Da nun der Nitrokörper, wie aus obiger Analyse hervorgeht, noch beide Chloratome enthält, so sind die Nitrogruppen und damit auch die Amidogruppen an Stellen getreten, die im Dichlorthiodiphenylamin frei waren. Wären nun beide *p*-Wasserstoffatome im letzteren unsubstituirt, so wären die Nitrogruppen in die beiden *p*-Stellungen getreten[1]), und die Reduction hätte zu Thionin geführt. Da aber unser Nitrokörper durch Reduction Leukoisothionin liefert, mithin wahrscheinlich ein *o-p*-Dinitroproduct ist, so ist auch im Dichlorthiodiphenylamin nur eine Parastellung frei, die andere mit Chlor besetzt. Das zweite Chloratom befindet sich vermuthlich in Orthostellung zur Imidogruppe.

Ein isomeres Dichlorthiodiphenylamin, das die beiden Chloratome in Parastellung zu enthalten scheint, da die Amidirung keinen Farbstoff lieferte, entsteht neben Tetrachlorthiodiphenylamin bei der directen Chlorirung von Thiodiphenylamin, krystallisirt aus Benzol in hell-grasgrünen, derben Prismen und schmilzt bei 222°. Die geringe Ausbeute hinderte uns an der näheren Untersuchung dieses Körpers.

Monochlorthiodiphenylamin konnte, wie bereits erwähnt, nicht in ganz reinem Zustande erhalten werden. Man wählt zu seiner Darstellung zweckmässig das der Gattermann'schen Reaction nachgebildete, oben schon angegebene Verfahren[2]), da hierbei wenig Dichlorproduct entsteht. Die mit dem so gewonnenen Producte erhaltenen analytischen Zahlen für den Chlorgehalt schwanken um

[1]) Thiodiphenylamin selber liefert nämlich nach Bernthsen (a. a. O.) hauptsächlich *p-p*-Dinitrothiodiph., das durch Reduction und darauffolgende Oxydation Thionin giebt.

[2]) cf. S. 1 oder 2.

mehrere Procente, doch muss auf die Existenz des Monochlorthiodiphenylamins aus der spectralanalytischen Untersuchung der verschiedenen Präparate geschlossen werden, da die für jenes charakteristische Absorption mit dem Maximum $\lambda = 544$ um so deutlicher gegen die andern, von Verunreinigungen stammenden Banden hervortrat, je näher die procentische Zusammensetzung der des Monochlorthiodiphenylamins kam.

In den Eigenschaften stimmt das Monochlorproduct mit dem Dichlorproduct vollkommen überein.

Wie im Vorhergehenden mitgetheilt wurde, entsteht bei der Behandlung von Thiodiphenylamin in ätherisch-salzsaurer Lösung mit nitrosen Dämpfen eine braune amorphe Masse, die unter der Einwirkung von Lösungsmitteln in ein Gemenge von Mono-, Di- und Tetrachlorthiodiphenylamin übergeht.

Eine jenem amorphen Zwischenproduct ganz ähnliche Substanz erhält man auch, wenn man nitrose Dämpfe (Stickoxyd und Stickdioxyd gemischt) in die neutrale ätherische Lösung von Thiodiphenylamin einleitet; es tritt sofort eine intensiv braunviolette Färbung ein und nach etwa zweistündigem Einleiten ist fast alles Thiodiphenylamin in einen braunen, pulverigen Niederschlag verwandelt. Der Niederschlag ist in Alkohol, Aether, Benzol und Essigäther fast unlöslich, liefert aber beim Erwärmen mit alkoholischer Salzsäure gechlorte Thiodiphenylamine in derselben Weise, wie die aus der ätherisch-salzsauren Lösung von Thiodiphenylamin mit Stickoxyden ausgefällte Substanz. Diese beiden Körper stehen höchst wahrscheinlich derart in Beziehung zu einander, dass der eine aus dem andern durch lockere Anlagerung von Chlorwasserstoff entsteht. Damit stimmt auch überein, dass der trockene chlorhaltige Körper beim Erwärmen auf 100° ca. 60—70 pCt. seines Chlorgehaltes als Salzsäure verliert.

Die nähere Untersuchung der beiden fraglichen Substanzen wurde sehr erschwert durch die Unmöglichkeit, sie durch Umkrystallisiren zu reinigen. Während der aus neutraler Lösung gefällte Körper in Lösungsmitteln fast unlöslich ist, geht das Chlorhydrat nur unter Umlagerung in gechlorte Thiodiphenylamine in Lösung. Wir mussten uns also damit bescheiden, die Zusammensetzung und Eigenschaften des Rohproductes festzustellen; näher untersucht ist bis jetzt nur das Chlorhydrat.

Es war von vornherein zu vermuthen, dass bei der Reaction der salpetrigen Säure auf Thiodiphenylamin das Nitrosamin oder — bei der Leichtigkeit, mit welcher Salzsäure Nitrosamine in *p*-Nitrosoverbindungen umwandelt[1]) — das *p*-Nitrosoderivat des Thiodiphenylamins entstände; umsomehr, als ein Versuch ergab, dass Diphenylnitrosamin

[1]) O. Fischer und Hepp, diese Berichte 19, 2991.

bei der Behandlung mit Salzsäure und Kupferpulver in alkoholischer Lösung ein chlorhaltiges Product lieferte, allerdings in geringer Ausbeute und neben sehr viel zurückgewonnenem Diphenylamin. Aber die Analyse des Chlorhydrats bestätigte diese Vermuthung nicht. Fast alle analysirten Proben gaben das Verhältniss von Schwefel zu Stickstoff (in Atomgewichten ausgedrückt) = 1 : 1; wo etwas mehr Stickstoff gefunden wurde, war auch die Gegenwart von Nitrothiodiphenylamin nachzuweisen.

Der Chlorgehalt der Proben schwankte zwischen 1 und 2 Atomen; eine zufällig im krystallinischen Zustande erhaltene Probe ergab indessen nach kurzem Waschen mit Aether und raschem Trocknen im Vacuum die Zusammensetzung: $C_{12}H_7NSCl_2$.

Analyse: Ber. Proc.: C 53.7, N 5.2, S 11.9, Cl 26.5.
Gef. » » 54.4, » 5.2, » 12.1, » 26.3.

Aus diesen Daten geht hervor, dass der Körper weder ein zweites Stickstoffatom noch Sauerstoff enthält. Ein Nitrosamin oder ein *p*-Nitrosoderivat liegt also nicht vor. Auch scheiterten alle, in der mannigfachsten Abänderung vorgenommenen Versuche, ein Nitrosothiodiphenylamin darzustellen.

Da nun nach der Analyse unsere Substanz ziemlich genau die Zusammensetzung von Thiodiphenylamin + 2 Mol. Chlorwasserstoff besitzt, so nehmen wir bei der intensiven Färbung an, dass die salpetrigen Dämpfe wasserstoffentziehend gewirkt haben. Die Fähigkeit, beim Erwärmen mit Alkohol in guter Ausbeute farbloses, gechlortes Thiodiphenylamin zu liefern, erinnert an das Verhalten des Chinons, das mit Chlorwasserstoff chlorsubstituirtes Hydrochinon giebt, wobei ebenfalls die intensive Färbung der Ausgangssubstanz verschwindet.

Auf eine chinoïde Natur kann man auch die an anderem Orte näher zu besprechende Thatsache zurückführen, dass unser Einwirkungsproduct von nitrosen Gasen auf Thiodiphenylamin mit Anilin und Anilinchlorhydrat erhitzt, bedeutende Mengen blauer Farbstoffe liefert, die als phenylirte und anilidophenylirte Thionine erkannt wurden.

Leider haben uns äussere Umstände die gemeinsame Fortführung dieser Untersuchung unmöglich gemacht, doch wird der Eine von uns, O. Unger, durch Ausdehnung der Versuche auf Methylthiodiphenylamin die merkwürdige Reaction näher aufzuklären versuchen.

245. Heinrich Goldschmidt und R. U. Reinders: Untersuchungen über die Geschwindigkeit des Uebergangs von Diazoamidokörpern in Amidoazoverbindungen.

[I. Mittheilung.]

(Eingegangen am 7. Mai.)

Wir haben uns die Aufgabe gestellt, die Geschwindigkeiten zu messen, mit welchen der Uebergang der Diazoamidokörper in die isomeren Amidoazoverbindungen unter dem Einfluss von Salzen von Anilinbasen vor sich geht. Wir hofften, auf diese Weise festzustellen, inwiefern die Reactionsgeschwindigkeit von dem Lösungsmittel, in dem der Process vor sich geht, von der Menge der reagirenden Stoffe und von der Temperatur abhängig ist. Gleichzeitig schien es uns möglich, auf diesem Wege einen Aufschluss zu erhalten, welche Rolle die als Katalysatoren zugesetzten Salze spielen. Es ist ja zur Zeit noch ganz unklar, inwiefern z. B. der Zusatz von salzsaurem Anilin den Uebergang von Diazoamidobenzol in Amidoazobenzol beeinflusst. Die gewöhnliche Erklärungsweise, dass zunächst die Salzsäure das Diazoamidobenzol in Diazobenzolchlorid und Anilin spaltet

$$C_6H_5 . NH . N_2C_6H_5 + HCl = C_6H_5N_2Cl + C_6H_5 . NH_2,$$

die sich dann unter den bei dem Versuch vorwaltenden Verhältnissen zu Amidoazobenzol vereinigen, nach der Gleichung

$$C_6H_5N_2Cl + H . C_6H_4 . NH_2 = HCl + C_6H_5 . N_2 . C_6H_4NH_2$$

ist ja ganz gewiss unrichtig. Es ist schon früher gezeigt worden[1]), dass festes Diazobenzolchlorid und reine Basen, wie Anilin und *p*-Toluidin, zuerst Diazoamidokörper liefern, die erst später bei längerer Einwirkung in die Amidoazokörper verwandelt werden.

In dieser ersten Mittheilung wollen wir die Frage nach der Wirkung des Katalysators noch nicht behandeln. Wir wollen uns hier nur auf den speciellen Fall der Umwandlung von Diazoamidobenzol in Amidoazobenzol durch salzsaures Anilin in Anilinlösung beschränken und darthun, inwiefern die Concentration des salzsauren Anilins, des Diazoamidobenzols und die Temperatur auf den Verlauf der Reaction von Einfluss sind.

Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt. Das Anilin, 25 oder 50 g, wurde in kleinen, durch Korkstopfen verschliessbaren Fläschchen abgewogen, und dann wurde das gleichfalls gewogene salzsaure Anilin darin aufgelöst. Dann wurden die Fläschchen in einen auf die Versuchstemperatur eingestellten Ostwald'schen Wasserbadthermostaten gehängt. Sobald sie die Temperatur des Bades angenommen hatten, wurde die abgewogene Menge Diazoamidobenzol

[1]) Goldschmidt u. Bardach, diese Berichte **24**, 1347.

mittels eines Fülltrichters eingetragen. Dieses löste sich beim Umschütteln der Flasche schnell auf. Vom Augenblick der Eintragung wurde die Zeit gezählt. Nach Ablauf einer bestimmten Zeit wurde mit einer Pipette eine Menge der Lösung herausgenommen und in ein tarirtes, mit etwas Natronlauge beschicktes Wägefläschchen gebracht. Die Anwesenheit der Natronlauge bewirkte, dass sich das in der Lösung enthaltene Anilinchlorhydrat zersetzte und so die Reaction zum Stillstand kam. Nun wurde die seit Beginn des Versuchs abgelaufene Zeit notirt und die herausgenommene Menge Substanz gewogen.

Die Analyse des Reactionsgemisches basirte sich auf die Eigenthümlichkeit des Diazoamidobenzols, beim Kochen mit verdünnten Säuren zwei Drittel seines Stickstoffgehaltes als freien Stickstoff abzugeben, während das Umsetzungsproduct, Amidoazobenzol, unter diesen Umständen keinen Stickstoff entwickelt. Die Stickstoffbestimmungen versuchten wir zuerst in der Weise auszuführen, dass wir den Inhalt des Wägefläschchens in ein Kölbchen überspülten und dieses nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure mit einer Hempel'schen Bürette in Verbindung brachten. Dann wurde das Kölbchen erwärmt, solange noch Gasentwicklung wahrzunehmen war. Nach dem Auskühlen des Kölbchens wurde die dem Diazostickstoff entsprechende Volumzunahme gemessen. So einfach dieses Verfahren war, so bot es doch einen grossen Uebelstand. Es war nämlich schwierig, Kölbchen und Bürette auf die gleiche Temperatur zu bringen, und bei dem relativ grossen Volumen des im Kölbchen enthaltenen Gases konnten so recht erhebliche Fehler gemacht werden. Darum haben wir diese Methode bald verlassen und eine andere angewandt, nach der alle hier mitgetheilten Versuche ausgeführt sind. Das Kölbchen, in welches die abgewogene Menge der Reactionsmischung gebracht worden war, wurde nach der Beschickung mit verdünnter Schwefelsäure mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen, in dessen einer Oeffnung sich ein Gaszuleitungsrohr befand, während in der anderen ein kurzer Rückflusskühler mit Wasserkühlung steckte. Das obere Ende des Kühlers war mit einem mit Natronlauge gefüllten Staedel'schen Stickstoffbestimmungsapparat verbunden. Durch das Zuleitungsrohr wurde solange luftfreie Kohlensäure (aus ausgekochtem Marmor und Salzsäure entwickelt) durch das kalt gehaltene Kölbchen getrieben, bis das Gas von der Natronlauge vollständig absorbirt wurde. Dann wurde das Kölbchen rasch erhitzt und das entwickelte Gas im Staedel'schen Apparat aufgefangen. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde wieder Kohlensäure durch den Apparat geführt. Nachdem das Gas eine Zeit lang über der Natronlauge gestanden hatte, wurde es zur Messung des Volumens in ein Eudiometer übergefüllt. Die Berech-

nung des Procentgehaltes an Diazostickstoff erfolgte nach Ablesung der Temperatur und des Barometerstandes nach der gewöhnlichen Formel. Da bei dem Uebergang des Diazoamidobenzols in sein Isomeres nur das Diazoamidobenzol eine Veränderung erleidet (das salzsaure Anilin bleibt ja unverändert), so hat man es hier mit einer monomolekularen Reaction zu thun. Die Berechnung der Geschwindigkeitsconstante k erfolgt daher nach der bekannten Formel

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a - x}$$

t bedeutet die Zeit, die wir immer in Stunden angegeben haben. Da wir den Procentgehalt an Diazostickstoff bestimmt haben, so wurde für a der Procentgehalt an Diazostickstoff im unveränderten Diazoamidobenzol, 14.22 pCt., eingesetzt. Für a — x, der nach einer bestimmten Zeit t noch vorhandenen Menge des ursprünglichen Körpers hat man dann einfach die Procentzahl des Diazostickstoffs, wie sie sich aus der Stickstoffbestimmung ergiebt, einzusetzen. Es wurde, wie bei Geschwindigkeitsmessungen meist üblich, mit gemeinen Logarithmen gerechnet.

1. Versuche bei 25° C. Einfluss der Concentration des salzsauren Anilins auf die Reactionsgeschwindigkeit.

Nachdem wir uns durch einen Vorversuch mit Diazoamidobenzol überzeugt hatten, dass mit unserm Apparat der Diazostickstoff mit hinreichender Genauigkeit bestimmt werden konnte, untersuchten wir zunächst, in welcher Weise die Geschwindigkeitsconstante durch die Concentration des salzsauren Anilins beeinflusst wird. Die Concentration des Diazoamidobenzols war bei allen Versuchen so gewählt, dass ein halbes Grammmolekül auf 1000 g Anilin kam. Die Concentration des salzsauren Anilins war successive 0.1, 0.2 und 0.3 normal (auf 1000 g Anilin).

Tabelle 1.

Temperatur = 25°.
50 g Anilin.
0.6475 g salzsaures Anilin (0.1 normal).
4.925 g Diazoamidobenzol (0.5 normal).

t in Stunden	Gewicht des Gemenges	Gehalt an $C_{12}H_{11}N_3$	ccm Stickstoff	Barometerstand	Temperatur	Procente Diazostickstoff	k
18.11	2.645	0.2344	22.8	750	14	11.23	0.00566
40.50	3.965	0.3513	25.5	748	13	8.54	0.00546
66.25	5.255	0.4657	21.8	748	12.5	5.43	0.00631
90.53	5.770	0.5113	16.5	750	11	3.78	0.00643
115.2	5.940	0.5318	12.9	753	8.5	2.88	0.00602
163	9.335	0.8273	9.4	756	12.5	1.33	0.00630
214.5	9.490	0.8218	5.8	764	15	0.82	0.00570

k = 0.006.

Tabelle 2.

Temperatur = 25°.

50 g Anilin.

1.295 g salzsaures Anilin (0.2 normal).

4.925 g Diazoamidobenzol (0.5 normal).

t in Stunden	Gewicht des Gemenges	Gehalt an $C_{12}H_{11}N_3$	ccm Stickstoff	Barometerstand	Temperatur	Procente Diazostickstoff	k
20.25	6.195	0.5426	33.7	764.5	12	7.38	0.0140
44	4.885	0.4279	16.0	753	11	4.39	0.0116
71.08	6.160	0.5396	8.0	753	14.5	1.72	0.0129
117.25	5.445	0.4629	3.1	748	13	0.77	0.0108

k = 0.0123.

Tabelle 3.

Temperatur = 25°.

50 g Anilin.

1.9425 g salzsaures Anilin (0.3 normal).

4.925 g Diazoamidobenzol (0.5 normal).

t in Stunden	Gewicht des Gemenges	Gehalt an $C_{12}H_{11}N_3$	ccm Stickstoff	Barometerstand	Temperatur	Procente Diazostickstoff	k
6	3.015	0.2611	25.6	748	14	11.25	0.0170
24.58	4.860	0.4209	17.9	748	11	4.96	0.0186
48.42	6.030	0.5222	8.9	750	11	1.99	0.0177
54.35	6.205	0.5373	7.2	750	11	1.57	0.0177
74.33	4.650	0.4893	4.0	754	10	0.49	0.0196

k = 0.0181.

Die folgende Zusammenstellung lässt die Beziehung zwischen der Concentration des salzsauren Anilins und der Geschwindigkeitsconstante hervortreten.

Normalität des salzsauren Anilins	k
0.1	0.0060
0.2	0.0123
0.3	0.0181

Man sieht daraus deutlich: Die Geschwindigkeitsconstante ist proportional der Concentration des salzsauren Anilins.

Hier walten also dieselben Beziehungen zwischen Geschwindigkeit und der Menge des Katalysators, die schon bei vielen monomolekularen Reactionen, wie z. B. bei der Zuckerinversion durch starke Säuren und der Verseifung der Ester durch Salzsäure nachgewiesen sind, und die kürzlich der Eine von uns[1]) auch bei der Esterbildung mittels alkoholischer Salzsäure aufgefunden hat.

[1]) H. Goldschmidt, diese Berichte 28, 3218.

2. Der Einfluss der Temperatur auf die Reactionsgeschwindigkeit.

Die Versuche wurden bei höherer Temperatur in gleicher Weise, wie bei 25° ausgeführt. Die Concentration des Diazoamidobenzols war wieder 0.5 normal, die des salzsauren Anilins 0.1 und 0.05 normal. Zunächst geben wir die bei 45° ausgeführten Versuchsreihen.

Tabelle 4.

Temperatur = 45°.

25 g Anilin.
0.3238 g salzsaures Anilin (0.1 normal).
2.46 g Diazoamidobenzol (0.5 normal).

t in Stunden	Gewicht des Gemenges	Gehalt an $C_{12}H_{11}N_3$	ccm Stickstoff	Barometerstand	Temperatur	Procente Diazostickstoff	k
1.5	4.5104	0.3993	36.5	746	9.5	10.71	0.082
2.5	4.8115	0.9260	32.5	745	9.5	8.87	0.082
3.5	4.7201	0.4179	26.8	745	10.5	7.47	0.079
4.5	4.6794	0.4143	22.4	743	11	6.27	0.079
5.5	4.7010	0.4162	18.0	743	11	5.01	0.082

k = 0.081.

Tabelle 5.

Temperatur = 45°.

25 g Anilin.
0.1619 g salzsaures Anilin (0.05 normal).
2.46 g Diazoamidobenzol (0.5 normal).

t in Stunden	Gewicht des Gemenges	Gehalt an $C_{12}H_{11}N_3$	ccm Stickstoff	Barometerstand	Temperatur	Procente Diazostickstoff	k
2.0	4.8426	0.4312	44.7	755	16	11.94	0.038
2.5	4.6913	0.4154	38.8	757	13	10.93	0.045
4.0	4.6746	0.4139	34.5	758	13.5	9.75	0.041
5.1	4.7112	0.4171	31.0	759	14	8.69	0.041
23.3	9.6659	0.8550	11.5	762	12	1.59	0.041

k = 0.041.

Die Reaction verläuft also, wie zu erwarten war, bei 45° bedeutend schneller, als bei 25°. Die Proportionalität zwischen der Geschwindigkeit und der Menge des salzsauren Anillns tritt wieder scharf hervor.

Aus den bei 25° und 45° erhaltenen Werthen von k lässt sich die Gleichung berechnen, welche die Abhängigkeit der Geschwindigkeitsconstante von der Temperatur zum Ausdruck bringt. Nach

van't Hoff[1]) lässt sich bei sehr vielen Reactionen diese Beziehung durch die Gleichung

$$\log k = -\frac{A}{T} + B$$

ausdrücken, worin T die absolute Reactionstemperatur, A und B zwei Constanten bedeuten. Da die k-Werthe für zwei Temperaturen (273 + 25 und 273 + 45) bekannt sind, so kann man die Constanten A und B berechnen. Man findet dann, unter Anwendung gemeiner Logarithmen

$$\log k = -\frac{5355 . 78}{T} + 15.751.$$

Setzt man für eine beliebige Temperatur den entsprechenden Werth von T in diese Gleichung ein, so findet man den Logarithmus der dieser Temperatur zukommenden Geschwindigkeitsconstante und also auch die Constante selbst. Da bei der Berechnung obiger Gleichung die für 0.1 normale Lösung von salzsaurem Anilin gefundenen Werthe benutzt wurden, so beziehen sich alle daraus berechneten k-Werthe auf dieselbe Concentration des Katalysators.

Um obige Gleichung auf ihre Richtigkeit zu prüfen, haben wir die Werthe von $k_{0.1}$ für die Temperaturen 35° und 55° bestimmt.

Tabelle 6.

Temperatur = 35°.

25 g Anilin.
0.3238 g salzsaures Anilin (0.1 normal).
2.46 g Diazoamidobenzol (0.5 normal).

t in Stunden	Gewicht des Gemenges	Gehalt an $C_{12}H_{11}N_3$	ccm Stickstoff	Barometerstand	Temperatur	Procente Diazostickstoff	k
21.9	5.1136	0.4442	15.8	782.5	12	4.33	0.0236
26.9	7.0144	0.6211	15.8	782	14.5	3.06	0.0248
31.0	12.0458	1.0660	20.5	782	15	2.31	0.0254

k = 0.0246.

Tabelle 7.

Temperatur = 55°.

25 g Anilin.
0.3238 g salzsaures Anilin (0.1 normal).
2.46 g Diazoamidobenzol.

t in Stunden	Gewicht des Gemenges	Gehalt an $C_{12}H_{11}N_3$	ccm Stickstoff	Barometerstand	Temperatur	Procente Diazostickstoff	k
1.2	3.7545	0.3324	20.4	772	11	7.40	0.237
2.2	4.7462	0.4202	14.0	777.5	11.5	4.01	0.250
3.0	7.9254	0.7017	13.8	777.5	11.5	2.37	0.260
4.0	10.2431	0.8069	9.3	777.5	12	1.23	0.266

k = 0.253.

[1]) Vergl. E. Cohen, Studien zur chemischen Dynamik, S. 127.

Die folgende Zusammenstellung giebt die gefundenen und die aus der Gleichung berechneten Werthe von $k_{0.1}$ bei den verschiedenen Temperaturen. Die mit * bezeichneten Werthe sind bei der Aufstellung der Gleichung benutzt.

Temperatur	$k_{0.1}$ Gefunden	$k_{0.1}$ Berechnet
25°	0.0060	0.0060*
35°	0.0246	0.0231
45°	0.0810	0.0810*
55°	0.2530	0.2640

Die Uebereinstimmung zwischen den gefundenen und den berechneten Werthen ist also befriedigend.

3. Einfluss der Concentration des Diazoamidobenzols.

Bei der monomolekularen Reaction ist die Geschwindigkeit unabhängig von der Concentration des sich umsetzenden Körpers. Dieser theoretisch abgeleitete Satz findet sich im Grossen und Ganzen durch das Experiment bestätigt. Allerdings zeigte es sich, dass bei sehr concentrirten Lösungen mitunter die Aenderung der Concentration die Geschwindigkeit der Umsetzung stark beeinflusst, wie dies z. B. Ostwald[1]) bei der Inversion concentrirter Zuckerlösungen beobachtet hat.

Es schien uns von Interesse, diese Verhältnisse bei dem von uns studirten Beispiel festzustellen, da uns daran lag, nachzuweisen, dass das Verhältniss der Menge des Diazoamidobenzols zu der Menge des salzsauren Anilins nicht maassgebend für die Geschwindigkeit der Reaction ist. Wir haben daher unsere Versuche so variirt, dass wir das salzsaure Anilin 0.1 normal, das Diazoamidobenzol 0.75 normal anwandten. Die Versuche wurden bei 35° und 55° ausgeführt.

Tabelle 8.

Temperatur = 35°.

25 g Anilin.
0.3238 g salzsaures Anilin (0.1 normal).
3.69 g Diazoamidobenzol (0.75 normal).

t in Stunden	Gewicht des Gemenges	Gehalt an $C_{12}H_{11}N_3$	ccm Stickstoff	Barometerstand	Temperatur	Procente Diazostickstoff	k
22.75	5.0126	0.6364	20.9	782.5	13	3.98	0.0243
27.4	7.2083	0.9167	21.2	782	14.5	2.78	0.0258

k = 0.025.

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 31, 317.

Tabelle 9.

Temperatur = 55°.

25 g Anilin.

0.3238 g salzsaures Anilin (0.1 normal).

3.69 g Diazoamidobenzol (0.75 normal).

t in Stunden	Gewicht des Gemenges	Gehalt an $C_{12}H_{11}N_3$	ccm Stickstoff	Barometerstand	Temperatur	Procente Diazostickstoff	k
0.82	4.4927	0.5714	41.1	782	13.5	8.69	0.262
1.58	4.7095	0.5989	27.3	782	14	5.49	0.261
2.62	7.0100	0.8915	20.7	782	14	2.78	0.270

k = 0.264.

Man hat also für $k_{0.1}$ bei 35° und 55° folgende Werthe für verschiedene Concentrationen des Diazoamidobenzols:

	$k_{0.1}$	
τ	Concentration = 0.5	Concentration = 0.75
35°	0.0246	0.0250
55°	0.2530	0.2640

Die Concentration des Diazoamidobenzols ist also, wenigtens bei nicht zu concentrirten Lösungen, ohne nennenswerthen Einfluss auf die Reactionsgeschwindigkeit.

Die bisher mitgetheilten Ergebnisse unserer Arbeit gestatten, die Geschwindigkeitsconstante der Umsetzung des Diazoamidobenzols in Anilinlösung bei Gegenwart von salzsaurem Anilin bei jeder beliebigen Temperatur und jedem beliebigen Verhältniss von Diazoamidobenzol, salzsaurem Anilin und Anilin zu berechnen. Ist die Temperatur τ und die Normalität des salzsauren Anilins, auf das Gewicht des Anilins bezogen, n, so hat man zunächst $k_{0.1}^{\tau}$ aus der Gleichung

$$\log k_{0.1}^{\tau} = -\frac{5355.78}{273 + \tau} + 15.751$$

zu berechnen. Da die Geschwindigkeitsconstante der Normalität des salzsauren Anilins proportional ist, so findet man

$$k_n^{\tau} = 10\, n\, k_{0.1}^{\tau}$$

Wer einmal Amidoazobenzol nach der in E. Fischer's »Anleitung zur Darstellung organischer Präparate« gegebenen Vorschrift dargestellt hat, wird gewiss mit der erzielten Ausbeute zufrieden gewesen sein. Wir wollen nun zeigen, wie gut diese praktisch aufgefundene Vorschrift mit unseren Resultaten übereinstimmt. Man soll eine Lösung von 10 g Diazoamidobenzol und 5 g salzsaurem Anilin in 20 g Anilin eine halbe bis eine Stunde auf 40—50° erwärmen. Nehmen wir die Mitteltemperatur 45°, so ist

$$k_{0.1}^{45^0} = 0.081.$$

Eine Lösung von 5 g salzsaurem Anilin in 20 g Anilin ist 1.742 normal, folglich ist

$$k_{1.742}^{45^0} = 1.411.$$

Nun ist

$$1.411 = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a - x}.$$

Die Zeit der Umsetzung ist eine Stunde, also $t = 1$. Für a, die Menge des Diazoamidobenzols setzen wir 100, folglich ist

$$\log (a - x) = 2 - 1.411 = 0.589$$

$a - x$, die nach einer Stunde noch unverändert vorhandene Menge Diazoamidobenzol beträgt daher nur 3.9 pCt., es sind also nach einer Stunde 96.1 pCt. umgesetzt. Nimmt man $t = 0.5$, so findet man, dass nach einer halben Stunde 80 pCt. umgewandelt sind.

Arbeitet man bei 50°, so findet man $k_{0.1}^{50^0}$ aus der Temperaturgleichung zu 0.148, $k_{1.742}^{50^0}$ ist 2.578. Folglich sind nach einer halben Stunde 95 pCt., nach einer Stunde 99.7 pCt. umgesetzt.

Wir werden in einer späteren Mittheilung über die Resultate berichten, die wir beim Studium anderer Diazoamidokörper erhalten haben, ferner über die Versuche, bei denen das salzsaure Anilin durch andere Anilinsalze ersetzt wurde, endlich über den recht complicirten Verlauf der Umlagerung der Diazoamidokörper in alkoholischer Lösung.

Amsterdam, Universitätslaboratorium.

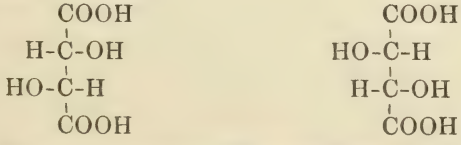
---

246. Emil Fischer: Configuration der Weinsäure[1]).

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Die empfindlichste Lücke in dem stereochemischen System der Zuckergruppe bildet augenblicklich die Unsicherheit über die Configuration der *d*-Weinsäure; denn nach den bisher bekannten Thatsachen lässt sich nicht entscheiden, welche von den beiden folgenden Formeln derselben zukommt[2]):



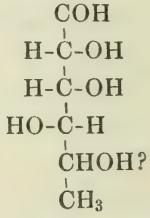
Da aber alle stereochemischen Betrachtungen von der Weinsäure ihren Ausgang genommen haben, da ferner diese Säure mit anderen

[1]) Der Berliner Akademie vorgelegt am 12. März. Siehe Sitzungsberichte 1896, 353.

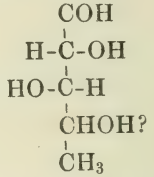
[2]) Diese Berichte 27, 3221.

interessanten Producten des pflanzlichen Stoffwechsels, wie Aepfelsäure, Asparagin u. s. w., in einfache Beziehung gesetzt ist, so habe ich trotz vieler Misserfolge die Lösung jener Frage immer wieder versucht, bis ich schliesslich auf folgendem Wege zum Ziele gelangt bin.

Die Rhamnose hat bekanntlich[1]) die Configuration:

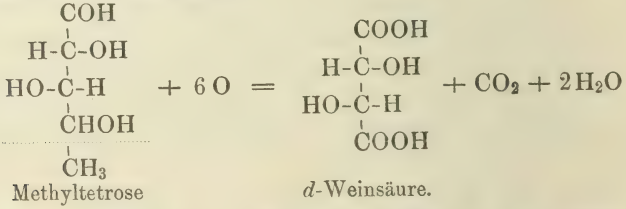


Dieselbe lässt sich nun nach dem schönen Verfahren von Wohl in eine Methyltetrose von der Formel:



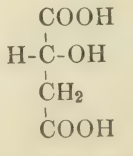
verwandeln. Wird letztere endlich mit Salpetersäure oxydirt, so entsteht *d*-Weinsäure.

Da unter den gleichen Bedingungen aus der Rhamnose die *l*-Trioxyglutarsäure und aus der Rhamnohexonsäure die Schleimsäure gebildet wird, da ferner in diesen beiden Fällen nachgewiesenermaassen das Methyl abgespalten wird, so ist es zweifellos gestattet, den Uebergang der Methyltetrose in Weinsäure ebenso zu deuten und durch folgendes Schema darzustellen:



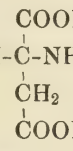
Methyltetrose — *d*-Weinsäure.

Aus der Formel der *d*-Weinsäure folgt für die daraus durch Jodwasserstoff entstehende Aepfelsäure[2]), welche bekanntlich der optische Antipode der in den Vogelbeeren enthaltenen Säure ist, die Configuration:



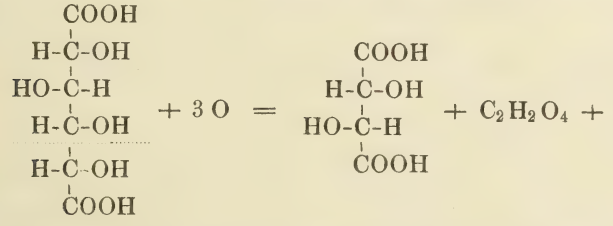
[1]) E. Fischer und Morrell, diese Berichte **27**, 384.
[2]) Bremer, Bull. soc. chim. **25**, 6.

Da die gleiche Aepfelsäure auch aus einer Asparaginsäure entsteht, so ergiebt sich für letztere die entsprechende Formel:



Selbstverständlich gelten diese Schlüsse nur unter der allerdings sehr wahrscheinlichen Voraussetzung, dass bei der Wirkung des Jodwasserstoffs oder der salpetrigen Säure keine solche Veränderung der Configuration stattfindet, wie sie in neuester Zeit von Walden[1]) bei der Einwirkung von Chlorphosphor auf Aepfelsäure beobachtet wurde.

Die *d*-Weinsäure entsteht bekanntlich auch durch Oxydation des Traubenzuckers und der *d*-Zuckersäure. Bei Benutzung der Configurationsformeln ist der Vorgang folgendermaassen darzustellen:



Derselbe entspricht also genau der Verwandlung von Schleimsäure in Traubensäure[2]), und man hätte diesen Vergleich schon früher benutzen können, um für *d*-Weinsäure obige sterische Formel zu entwickeln. Ich habe das aber nicht gethan, weil mir der Schluss zu unsicher schien und weil jeder Missgriff auf diesem doch recht neuen Gebiete grosse Verwirrung und Schaden bringen muss. Aus dem gleichen Grunde halte ich mich aber auch für verpflichtet, vor den höchst gewagten Folgerungen zu warnen, welche kürzlich Hr. Winther[3]) aus der Spaltung racemischer Verbindungen auf die Configuration der Componenten gezogen hat. Ich kann dieselben im Einzelnen um so weniger anerkennen, als mir die Grundlage derselben ganz unsicher zu sein scheint, wie ich bei anderer Gelegenheit ausführlicher darlegen will. Dass Hr. Winther bei der *d*-Weinsäure mit seiner Prognose zufällig das Richtige getroffen hat, beweist nichts. Denn wenn es sich nur um die Wahl von rechts und links handelt, so ist bei jeder Prophezeiung von vornherein Aussicht auf 50 pCt Treffer gegeben.

[1]) Diese Berichte 29, 133.

[2]) E. Fischer und A. Crossley, diese Berichte 27, 394.

[3]) Diese Berichte 28, 3000.

Abbau der Rhamnose.

Derselbe vollzieht sich verhältnissmässig glatt, wenn man genau der Vorschrift folgt, welche A. Wohl[1]) für die Verwandlung des Traubenzuckers in *d*-Arabinose gegeben hat. Als Ausgangsmaterial dient das Rhamnosoxim, welches schon von Jakobi[2]) durch Auflösen des Zuckers in einer wässrigen Lösung von reinem Hydroxylamin bereitet wurde. Bequemer ist aber seine Darstellung nach dem Verfahren, welches Wohl für Glucosoxim angegeben hat.

77 g salzsaures Hydroxylamin werden in 25 ccm heissem Wasser gelöst; dazu fügt man eine Lösung von 25 g Natrium in 300 ccm absolutem Alkohol und entfernt nach dem Erkalten das abgeschiedene Chlornatrium durch Filtration. Trägt man in die erwärmte Mutterlauge 182 g gepulverte, krystallisirte, wasserhaltige Rhamnose ein, so findet bald klare Lösung statt, und nach dem abermaligen Abkühlen erfolgt beim Reiben die Krystallisation des Oxims. Nach 12 Stunden betrug die Menge desselben 80 g und aus der eingedampften Mutterlauge wurde nochmals die gleiche Menge erhalten, so dass die Gesammtausbeute fast 90 pCt. des angewandten Zuckers erreichte.

Zur Umwandlung in das

Tetracetylrhamnonsäurenitril, $CH_3(CHO \cdot C_2H_3O)_4 \cdot CN$,

wird das getrocknete und gepulverte Oxim genau in der von Wohl vorgeschriebenen Weise mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat behandelt. Nach dem Waschen mit Wasser und Alkali resultirt ein dickes Oel, welches nach dem Ausäthern und Verdampfen des Aethers beim längeren Stehen krystallinisch erstarrt. Durch Eintragen eines Krystalls kann das Festwerden sehr beschleunigt werden. Durch Umkrystallisiren aus 70proc. Alkohol erhält man ein farbloses Präparat. Die Ausbeute an reinem Nitril beträgt etwa 70 pCt. des angewandten Oxims. Für die Analyse wurde das Präparat über Schwefelsäure getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{19}NO_8$.
Procente: C 51·1, H 5.8.
Gef. » » 51.3, » 5.9.

Das Tetracetylrhamnonsäurenitril schmilzt bei 69—70°. In heissem Wasser löst es sich in merklicher Menge und fällt beim Erkalten als bald erstarrendes Oel aus. In warmem absoluten Alkohol ist es ausserordentlich leicht löslich und scheidet sich daraus beim Erkalten in grossen wasserhellen Krystallen ab. In kaltem Alkohol löst es sich ziemlich schwer. In Aether und Benzol ist es recht leicht, dagegen in Petroläther schwer löslich.

[1]) Diese Berichte 26, 730. [2]) Diese Berichte 24, 696.

Acetamidverbindung der Methyltetrose.

Um aus dem Tetracetylrhamnonsäurenitril das Cyan und die Acetylgruppen abzuspalten, wurde dasselbe ebenfalls nach der Vorschrift von Wohl mit einer ammoniakalischen Lösung von Silberoxyd behandelt. Nach Entfernung aller Silberverbindungen resultirte eine farblose Lösung, welche beim Verdampfen im Vacuum aus dem Wasserbade ein Gemenge von Acetamid und der Verbindung der Methyltetrose mit Acetamid als krystallinische Masse zurückliess. Durch Umkrystallisiren aus warmem 96proc. Alkohol wird dieselbe leicht rein erhalten. Die Ausbeute beträgt etwa 35 pCt. des angewandten Tetracetylrhamnonsäurenitrils. Für die Analyse wurde das Präparat bei 100° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_9H_{18}N_2O_5$.

Procente: C 46.15, H 7.7.

Gef. » » 46.00, » 7.7.

Die Substanz schmilzt bei 196—200° (corr. 201—205°) unter Zersetzung und schmeckt süss. Sie ist in Wasser, besonders in der Wärme, sehr leicht löslich und krystallisirt daraus in farblosen Prismen. In heissem absoluten Alkohol ist sie schon ziemlich schwer löslich und krystallisirt daraus in feinen, meist büschelförmig vereinigten Nadeln. Sie reducirt die Fehling'sche Lösung nicht.

Methyltetrose.

Beim einstündigen Erwärmen mit der fünffachen Menge 5proc. Salzsäure auf dem Wasserbade wird die Acetamidverbindung völlig gespalten. Die Flüssigkeit ist zum Schluss schwach braun gefärbt und reducirt ungefähr die 18fache Menge Fehling'scher Lösung. Hauptproducte der Reaction sind Acetamid und Methyltetrose, aber in geringerer Menge entstehen auch Zersetzungsproducte des Zuckers. Die Methyltetrose ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und wurde bisher nicht krystallisirt erhalten. Zum Nachweis derselben diente deshalb das Osazon. Um dieses zu bereiten, wurde die saure Lösung mit Natronlauge neutralisirt und mit einer der Acetamidverbindung gleichen Menge Phenylhydrazin und 50proc. Essigsäure versetzt. Dabei entstand eine ölige Trübung, welche nach einer Viertelstunde durch Schütteln mit Thierkohle und Filtration entfernt wurde. Das klare Filtrat schied beim $1\frac{1}{4}$stündigen Erhitzen auf dem Wasserbade das Osazon als braunes Oel ab, welches beim längeren Stehen krystallisirte. Dasselbe wurde zuerst aus heissem Benzol und dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Es bildet sehr feine, gelbe Nadeln, welche nicht ganz constant zwischen 171° und 174° (uncorr.) schmelzen. Für die Analyse wurde es über Schwefelsäure getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{20}N_4O_2$.

Procente: C 65.40, H 6.4, N 17.96.

Gef. » » 65.75, » 6.6, » 17.80.

Das Osazon löst sich nur wenig in heissem Wasser und Aether, leicht dagegen in Alkohol.

Die Methyltetrose entsteht auch direct aus dem Tetracetylrhamnonsäurenitril, wenn dasselbe mit 5proc. Salzsäure bis zur Lösung auf dem Wasserbade erwärmt wird, und man kann aus dieser Lösung das Osazon ebenso leicht abscheiden.

Verwandlung der Methyltetrose in *d*-Weinsäure.

Für die Oxydation des Zuckers ist seine Isolirung überflüssig. Man kann dafür direct die Acetamidverbindung verwenden, indem man sie erst durch verdünnte Salpetersäure hydrolysirt und dann durch stärkere Säure oxydirt.

Dementsprechend wurden 3 g der Acetamidverbindung mit 15 ccm einer 3proc. Salpetersäure auf dem Wasserbade 1 Stunde lang erwärmt und dann die Flüssigkeit, welche die 18fache Menge Fehling'scher Lösung reducirte, ungefähr auf das halbe Volumen eingedunstet. Jetzt fügte man so viel starke Salpetersäure und Wasser hinzu, dass das Gesammtvolumen 12 ccm betrug und die Flüssigkeit 32 pCt. Salpetersäure enthielt. Dies Gemisch wurde 24 Stunden auf 55—60° erwärmt, wobei sich die Oxydation durch reichliche Gasentwicklung kundgab, und dann im Vacuum ungefähr bei derselben Temperatur zum Syrup verdampft. Nachdem durch Zusatz von Wasser und abermaliges Eindampfen im Vacuum die Salpetersäure fast vollständig entfernt war, wurde der Rückstand in 500 ccm Wasser gelöst, mit Calciumcarbonat in der Siedehitze neutralisirt, aus dem heissen Filtrat die Weinsäure durch Bleiacetat gefällt und letzteres durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die Mutterlauge hinterliess beim Verdampfen die Weinsäure sofort krystallisirt. Dieselbe gab mit Chlorcalcium keine Reaction auf Traubensäure und drehte das polarisirte Licht nach rechts. Das Drehungsvermögen entsprach nach einer approximativen Bestimmung demjenigen der Rechtsweinsäure. Das Präparat wurde ferner in der üblichen Weise in das saure Kaliumsalz verwandelt, welches nach einmaligem Umkrystallisiren rein war.

Analyse: Ber. für $KC_4H_5O_6$.

Procente: K 20.78.

Gef. » » 20.60.

Die Ausbeute an Weinstein betrug 0.7 g für 4 g Acetamidmethyltetrose; das ist 29 pCt. der Theorie.

Um das Salz noch weiter zu identificiren, wurde es in der 10fachen Menge Normalsalzsäure gelöst und optisch geprüft. Die Flüssigkeit drehte bei Natriumlicht im Eindecimeterrohr 0.82° nach rechts,

während gewöhnlicher Weinstein unter denselben Bedingungen eine Rechtsdrehung von 0.78° zeigte[1]). Die Differenz liegt innerhalb der Beobachtungsfehler.

Bei diesen Versuchen bin ich von Hrn. Dr. G. Pinkus unterstützt worden, wofür ich demselben auch hier besten Dank sage.

---

247. Eug. Bamberger: Ueber die Zusammensetzung der Isodiazohydroxyde.

[XXVII. Mittheilung über Diazokörper.]

(Eingegangen am 11. Mai.)

Ich habe vor Kurzem[1]) dargethan, dass sich normale und Isodiazometallsalze gegen Säuren sehr verschieden verhalten; erstere liefern gelbe »Diazoanhydride«, letztere dagegen Hydroxyde von der Formel $Alph.N_2.OH$ (resp. $+ n.H_2O$), deren Farbe den zugehörigen Salzen entspricht. Ich gebe im Folgenden als Nachtrag die in jener Abhandlung noch nicht enthaltenen experimentellen Belege, insbesondere die Daten der (bisher noch nicht ausgeführten) Analysen freier Isodiazohydroxyde.

Im Anhang ist das Verhalten des *p*-Nitroisodiazobenzols gegen das Phenylhydrazon des *as*-Methylphenylhydrazins besprochen.

p-Nitroisodiazobenzol, $C_6H_4(NO_2).N_2.OH$

zersetzt sich zwar beim Aufbewahren, doch anfänglich — innerhalb der ersten 3—4 Stunden — so ausserordentlich langsam, dass die Zusammensetzung der Verbindung gleichwohl sicher festgestellt werden konnte. Das frisch dargestellte und wiederholt zwischen Fliesspapier abgepresste Präparat wurde nach $1^1/_2$ stündigem Verweilen im Vacuum-Schwefelsäureexsiccator analysirt; derartige Proben (im Gewicht von 0.3 g) nahmen bei weiterem Trocknen innerhalb $1^1/_2$ Std. nicht mehr ab als um 0.2—0.4 mg.

Analyse: Ber. für $C_6H_4(NO_2)N_2OH$.

Procente: C 43.11, H 3.00.

Gef. » » 42.6, 42.93, » 3.33, 3.19.

Die Stickstoffbestimmungen, deren Resultate übrigens auch ziemlich genau zu obiger Formel stimmen, sind schwierig ausführbar (da die luftverdrängende Kohlensäure bereits Stickstoff fortzuführen scheint) und aus diesem Grunde nicht hinreichend vertrauenswürdig, um hier angeführt zu werden.

---

[1]) Der früher gefundene Werth 1.2° (diese Berichte **27**, 397) ist demnach für Natriumlicht zu hoch.

[2]) Diese Berichte **29**, 446.

Die Zusammensetzung des lufttrocknen Nitroisodiazobenzolnatriums ergab sich in Uebereinstimmung mit der Formel $C_6H_4<\begin{matrix}NO_2\\N_2ONa\end{matrix} + 2H_2O$; Schraube und Schmidt[2]) fanden nur ein Molekül Wasser. Das Product wurde analysirt, nachdem es im offenen Kaliexsiccator bis zur Gewichtsconstanz (48 resp. 62 Stunden) getrocknet worden war:

Wasserbestimmung: Abnahme im Vacuum über H_2SO_4 bis zur Constanz.

Analyse: Ber. für $2H_2O$.

Procente: 16.

Gef. » 15.86, 16.1.

Zunahme des wasserfreien Salzes an der Luft (in 40 Std.).

Analyse: Ber. für $2H_2O$.

Procente: 19.05.

Gef. » 18.86.

Natriumbestimmung: Im lufttrocknen Salz:

Analyse: Ber. für $C_6H_4(NO_2)N_2ONa + 2H_2O$.

Procente: 10.22.

Gef. » 9.85, 9.87, 10.22.

Im wasserfreien Salz.

Analyse: Ber. für $C_6H_4(NO_2),N_2ONa$.

Procente: 12.17.

Gef. » 11.75.

Das im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete, hell eigelbe Salz nimmt das Krystallwasser aus der Luft wieder auf, indem es sich intensiver färbt[2]) und merkbar erwärmt.

p-Nitroisodiazobenzolsilber — bisher auch nicht analysirt — ist im Sinne der Formel $C_6H_4<\begin{matrix}NO_2\\N_2OAg\end{matrix}$ zusammengesetzt:

Analyse: Ber. Procente: Ag 39.41.

Gef. » » 39.8—39.4.

Warnend erwähne ich, dass das Analysenpräparat einmal ziemlich heftig (ohne merkbare Veranlassung) detonirte, als es aus dem Exsiccator herausgenommen werden sollte.

Der mit allem Vorbehalt ausgesprochenen Vermuthung Goldschmidt's[3]), dass »das *p*-Nitrodiazobenzolhydroxyd in die Reihe der gewöhnlichen Diazokörper gehört«, vermag ich mich vorläufig nicht anzuschliessen; das Natriumsalz verhält sich wenigstens Säuren gegenüber in der charakteristischen Weise der Isodiazosalze und

[1]) Diese Berichte **27**, 519.

[2]) Vergl. Schraube und Schmidt, diese Berichte **27**, 519. Die oben mitgetheilten Analysen sind von den HH. Dr. Meimberg und Meyenberg ausgeführt.

[3]) Diese Berichte **28**, 2026.

gänzlich abweichend von den normalen Verbindungen. Auch die Thatsache, dass es nicht möglich war, das *p*-Nitrodiazobenzolsalz — resp. -hydroxyd mittels Methylalkohol in den entsprechenden Diazoester zu verwandeln[1]), spricht nicht zu Gunsten der erwähnten Hypothese.

Isodiazobenzol- und *p*-toluol

erwiesen sich zu zersetzlich, als dass man sie hätte analysiren können. Sie scheiden sich bei vorsichtigem Zusatz von Essigsäure zur stark gekühlten Lösung der Isodiazometallsalze als farblose, leicht durch Aether extrahirbare Oele[2]) ab, welche sich bereits während des Abdunstens ihrer ätherischen Lösung trotz Anwendung der üblichen Cautelen fast vollständig unter Hinterlassung eines braunen Harzes zersetzten. Von Alkalien und Ammoniak werden sie unter Rückbildung der Isodiazometalle momentan gelöst. Wünscht man Isodiazobenzol ganz frei von normaler Diazoverbindung zu erhalten, so empfiehlt es sich, zur eiskalten Lösung des Kaliumsalzes die etwas weniger als einem Aequivalent entsprechende Menge Natriumbicarbonat, in Eiswasser aufgeschlämmt, hinzuzufügen; das mittels (bereits zuvor darüber geschichteten) Aethers extrahirte Isodiazohydroxyd zeigt alsdann, mit Natronlauge aufgenommen, lediglich Iso- und keine normale Diazoreaction.

Iso-*p*-diazotoluolkalium konnte nicht auf die übliche Weise (Einwirkung erhitzten, conc. Kalis auf das Diazoniumsalz) sondern nur auf einem Umweg in reinem Zustand — farblos und gut krystallisirt — erhalten werden: normales Diazotoluolkalium wurde durch einstündiges Liegenlassen an der Luft in das »Isomere« verwandelt und alsdann mittels Alkoholäther wiederholt umkrystallisirt; auf diese Weise erschien das Isosalz in Form silberweisser, perlmutterglänzender Blättchen, welche sich wie das niedere Homologe verhalten.

Andere Isodiazohydroxyde (z. B. die des *p*-Chlor- und *p*-Bromanilins[3]), des β-Naphtylamins u. s. w.) scheiden sich zwar als glänzend krystallinische, weisse Niederschläge ab, verharzen bezw. verkohlen indess selbst bei niederer Temperatur so schnell, dass Analysen unausführbar waren.

Das einzige Isodiazohydroxyd, welches ich bisher ausser dem *p*-nitrirten zur Analyse brachte — von allen mir bekannten das beständigste — war

---

[1]) Diese Berichte **29**, 448.

[2]) An der Existenzfähigkeit des freien Isodiazobenzols ist also wohl nicht zu zweifeln, vergl. Schraube und Schmidt, Diese Berichte **27**, 517.

[3]) Diese Berichte **28**, 406, Zeile 3 von oben steht (als Folge eines Druck- oder Schreibfehlers?) »gelben« statt »weissen«.

Primäres isodiazosulfonsaures Kalium, $C_6H_4\begin{cases}N_2OH\\SO_3K\end{cases} + H_2O$,

leicht aus dem entsprechenden Dikaliumsalz herstellbar. Zur Darstellung des letzteren wurden 15 g Diazosulfanilsäure[1]) bei 0° durch die nöthige Menge Kalilauge und 20 ccm Wasser in Lösung gebracht und nach Zusatz von 100 ccm 60 procentigem Kali bis zur Abscheidung eines Krystallmagmas gekocht; nach abermaligem Hinzufügen von 30 ccm heissem Wasser wurde das Salz von der erkalteten Flüssigkeit abgesaugt und durch Eintragen in Eiswasser und Ausfällen mit absolutem Alkohol gereinigt.

Essigsäure scheidet aus seiner (stark gekühlten) Lösung das in der Ueberschrift bezeichnete Hydroxyd als glänzend krystallinischen, weissen Niederschlag ab, welcher die typische Isodiazoreaction zeigt. In kaltem Wasser schwer löslich, ertheilt es demselben doch deutlich saure Reaction; kochendes Wasser zersetzt es unter stürmischer Gasentwicklung und Rothfärbung.

Verdünnte Alkalien und Ammoniak lösen das primäre Salz momentan auf, um es beim Ansäuern wieder abzuscheiden. Das trockne Präparat ist gut haltbar, so dass es im Vacuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz getrocknet werden konnte.

Analyse: Ber. für $C_6H_4\begin{cases}N_2.OH\\SO_3K\end{cases} + H_2O$.

Procente: C 27.90, H 2.72, N 10.85, S 12.41, K 15.12.
Gef. » » 28.00, » 3.26, » 10.70, » 12.87, 12.92, » 15.32.

Silbernitrat fällt aus der eiskalten Lösung das Disilbersalz in weissen, voluminösen, bald glänzend-krystallinisch werdenden Flocken, welche durch kochendes Wasser unter Bräunung und Gasentwicklung zersetzt werden. Analyse des im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Präparats, ausgeführt von Dr. Weiler:

Analyse: Ber. für $C_6H_4<\begin{matrix}N_2OAg\\SO_3Ag\end{matrix}$.

Procente: C 17.3, H 0.97, Ag 51.92,
Gef. » » 17.5, » 1.30, » 51.40, 51.50.

Das Silber wurde als Metall gewogen, erhalten durch Reduction des zunächst ausgefällten Chlorsilbers im Wasserstoffstrom.

Einwirkung von Nitroisodiazobenzol auf Benzaldehydmethylphenylhydrazon.

Die Umwandlung von Alphylhydrazonen in Formazylkörper unter der Einwirkung von Diazoverbindungen

$$HC\begin{cases}N_2H\,Alph\\R\end{cases} \rightarrow C\begin{cases}N_2\,Alph\\=N_2H\,Alph'\\R\end{cases}$$

[1]) Welche übrigens einen scharfen Verpuffungspunkt zeigt, der je nach der Erhitzungsart bei 129.5—130.5° liegt.

im Allgemeinen leicht ausführbar, findet nach v. Pechmann's Beobachtung nicht statt, wenn die dem Hydrazon zu Grunde liegende Hydrazinbasis secundärer Natur ist. Der in der Gleichung

$$HC\begin{matrix}N_2R'Alph\\R\end{matrix} + C_6H_5N_2OH = H_2O + C\begin{matrix}N_2R'Alph\\N_2C_6H_5\\R\end{matrix}$$

ausgedrückte Process konnte von ihm nicht realisirt werden[1]).

Mit dem freien *p*-Nitroisodiazobenzolhydroxyd beschäftigt, unterwarf ich dasselbe auch der Einwirkung des Benzaldehydmethylphenylhydrazons und überzeugte mich, dass in diesem Fall die Formazylbildung thatsächlich eintritt[2]); wie mir scheint, im Sinne folgender Gleichung:

$$NO_2 . C_6H_4 . N_2OH + HC\begin{matrix}N_2 . CH_3 . C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix} = H_2O + NO_2 . C_6H_4 . N_2 . C\begin{matrix}N_2 . CH_3 . C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}.$$

Die Reaction vollzieht sich mit auffallender Langsamkeit und vielleicht aus diesem Grunde nur in untergeordnetem Betrage, denn das schnell veränderliche Nitroisodiazobenzol wird bereits grösstentheils der Selbstzersetzung erlegen sein, bevor die Wirkung des Hydrazons beendigt ist; in der That beobachtet man Gasentwicklung während der Reaction.

Phenyl-a-p-Nitrophenyl-h-phenylmethylformazyl[3]),

$$C_6H_5 . C\begin{matrix}N_2 . CH_3 . C_6H_5\\N_2 . C_6H_4 . NO_2\end{matrix}.$$

5 g *p*-Nitroisodiazobenzol wurden in eine auf -5^0 abgekühlte Lösung von 6 g Benzylidenmethylphenylhydrazon in 400 g absolutem Alkohol eingetragen; die erst nach etwa 10 Minuten bemerkbare schwache Färbung vertieft sich im Verlauf mehrerer Stunden be-

[1]) v. Pechmann, diese Berichte **27**, 1680. Alkalisches Diazobenzol verwandelt auch nur solche aliphatischen Ketone und Aldehyde in Formazylkörper, welche die Atomgruppe $CH_2 . CO$ enthalten (diese Berichte **27**, 147) und reagirt mit Methylacetessigester nicht ohne gleichzeitige Abspaltung von Acetyl (Lieb. Ann. **247**, 208 und diese Berichte **25**, 3553). Diese beiden und die im Text angeführte Thatsache sind vielleicht unter demselben Gesichtspunkt zu betrachten und weisen darauf hin, dass Diazobenzol unter Umständen nur als Nitrosamin zu reagiren vermag.

[2]) Zu betonen ist, dass hier ein freies Diazohydroxyd verwendet wurde, während normale Diazokörper in alkalischer (oder essigsaurer) Lösung zur Einwirkung kamen.

[3]) Bez. der Nomenclatur, s. diese Berichte **25**, 3207.

trächtlich unter gleichzeitiger Abscheidung braunrother Kryställchen. Nach 24stündigem Stehen bei 0° wird der nur 0.5 g betragende Niederschlag abfiltrirt. Wiederholt aus siedendem Amylalkohol und kochendem Benzol umkrystallisirt, bildet er braunrothe, metallisch schimmernde, bronceglänzende Nädelchen vom Schmp. 201—202°, welche die charakteristischen Eigenschaften der Formazylverbindungen z. B. auch die intensive (in diesem Fall violetrothe) Farbe der concentrirten schwefelsauren Lösung zeigen.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{17}N_5O_2$.

Procente: C 66.85, H 4.74, N 19.5.

Gef. » » 66.12, 67.45, » 5.05, 5.16, » 19.78, 19.5, 19.40.

Aus dem Filtrat jener 0.5 g konnte nichts Anderes als unverändertes Hydrazon abgeschieden werden.

Zürich. Chemisch-analytisches Laboratorium des eidgenössischen Polytechnicums.

---

248. Eug. Bamberger: Schlusserklärung.

(Eingegangen am 9. Mai.)

In Bezug auf die Vertheidigung, mit welcher Hr. Hantzsch meine Experimentalkritik beantwortet hat, bemerke ich, dass sich Jeder, welcher Hrn. Hantzsch's frühere und jetzige Abhandlung und die meinige genau vergleicht, von der Richtigkeit folgender Aussprüche überzeugen kann (zur Erleichterung der Controlle stelle ich unten die Citate aus den 3 Abhandlungen[1]) neben einander):

1. Ein grosser Theil seiner früheren Behauptungen wird jetzt von Hrn. Hantzsch selbst auf Beobachtungsfehler zurückgeführt und nicht mehr aufrecht erhalten; diese Dinge, im Lichte der damaligen Darstellungsweise theoretisch wichtig erscheinend, sinken — nun sie als irrthümlich zugegeben werden — zu unwesentlichen Nebensachen herab[2]).

2. Es wird ohne jeden ersichtlichen Grund die selbstverständliche Thatsache angezweifelt, dass ich »andauernd[3]) bei 0° und überhaupt bei Luftabschluss operirt habe«!

3. Verschiedene Versuche sind jetzt von Hrn. Hantzsch unter wesentlich anderen Bedingungen ausgeführt als den früher angegebenen, daher auch unter anderen als den bei meiner Controlle benutzten.

[1]) Diese Berichte 28, 2002; 29, 564 und 1059.

[2]) Diese Berichte 28, 2011—2012; 29, 571—576, 752—753, 1064. Ferner: 28, 2010—2011; 29, 569—571 und 1062—1063.

[3]) Diese Berichte 29, 565, 1060.

Diese Versuche berühren daher meine Kritik garnicht. In anderen Fällen werden mir jetzt Dinge entgegengehalten, von denen nie die Rede war und die ich nie bestritten habe [1]).

4. Wieder andere Versuche [2]) sind von Hrn. Hantzsch — wie seine eigenen Worte beweisen — jetzt ebenso unrichtig ausgeführt wie früher.

5. Eine Reihe ihm vorgeworfener Versuchsfehler bringt er garnicht zur Sprache; ich darf wohl annehmen, dass er sie stillschweigend zugiebt [3]).

6. Bezüglich der »fast absoluten Reinheit« des Dinatriumdiazosulfonats muss ein Dritter entscheiden, welcher die Darstellung dieses Salzes wiederholt [4]). —

---

[1]) Diese Berichte **28**, 2011; **29**, 569—571, 1062—1063. Früher operirte Hr. Hantzsch »bei Sonnenwärme«, ich daher beim Controlversuch (denn dies hielt ich für die passendste Auslegung dieser eigenthümlichen Angabe) »bei 30—35°«. Jetzt setzt er plötzlich für Sonnen-»Sommer«wärme ein, wiederholt den Versuch bei »genau 20°« und findet natürlich andere Resultate als ich; 10—15° bedeutet für die Zersetzung eines Diazosalzes sehr viel. Sollte Hr. Hantzsch nachträglich einen Druckfehler constatiren, so wird damit die Berechtigung meiner Kritik nicht hinfällig. Einmal (S. 1063) arbeitete er ebenfalls bei 35°, brach diesen Versuch aber ganz unvollendet (nach 4½ Std.) ab! Hätte er ihn beendet, so hätte er sich von der Richtigkeit meiner Behauptung überzeugen müssen.

Uebrigens handelte es sich absolut nicht darum, »ob freie Diazosulfanilsäure schwieriger (langsamer) Stickstoff abspaltet als ihre mit 1 Aeq. Base versetzte Lösung«. Diese von jedem Standpunkt aus selbstverständliche, von mir Dutzend Male beobachtete, in meinen Tabellen zahlenmässig belegte und natürlich nie bestrittene Thatsache wird mir jetzt entgegengehalten. Es handelte sich vielmehr lediglich um Hrn. Hantzsch's Behauptung: Die bei 0° neutral gewordene Lösung von Diazosulfanilsäure + 1 Aeq. Base entbindet ihren Stickstoff quantitativ unter Bedingungen, unter welchen die Säure allein nicht merklich Stickstoff entwickelt (S. 2010). Ich bewies, dass gerade im Gegentheil die Säure allein ihren Stickstoff zu 98 pCt. entwickelt unter Bedingungen, unter denen sie bei Gegenwart von 1 Aeq. Base ihn auch nicht annähernd entbindet! Diese Behauptung halte ich — wie sämmtliche Uebrigen — vollkommen aufrecht.

[2]) Diese Berichte **28**, 2010—2011; **29**, 565—568 und 1059—1061. Hr. Hantzsch constatirt auch jetzt wieder die Neutralität einer braunen Lösung mit Curcuma, welche — wie er selbst (S. 1060) zugiebt — gegen Lacmus noch alkalisch reagirt, also doch nicht neutral ist!

[3]) Diese Berichte **28**, 2011; **29**, 571. Ferner: **28**, 2012; **29**, 573 Fussnote.

[4]) Diese Berichte **28**, 2006; **29**, 572, 1065. Die Wiederholung der strittigen Versuche durch einen Dritten würde ich mit Freuden begrüssen.

Ich stehe für die Richtigkeit meiner Beobachtungen ein und halte die Ergebnisse meiner Experimentalkritik Wort für Wort aufrecht.

Fernerhin gegen mich gerichtete Bemerkungen des Hrn. Hantzsch — welcher Art sie auch sein mögen — werde ich unbeantwortet lassen.

Ich schliesse hiermit meinerseits die Controverse, indem ich wiederhole (vergl. diese Berichte **29**, *446), dass man über die Formelbeziehungen der »isomeren« Diazometallsalze (deren gleichartige Zusammensetzung im Sinn der Zeichen Alph. N_2. OMe bisher nicht einmal zweifellos feststeht) garnichts Bestimmtes weiss und dass mir von allen möglichen Erklärungsversuchen der stereochemische am aussichtslosesten erscheint*[1].

249. Walter Löb: Neue Arbeitsmethoden der organischen Chemie.

[Vorläufige Mittheilung aus dem elektrochem. Institut der techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 13. Mai.)

Die in der letzten Zeit angestellten Bemühungen, den elektrischen Strom auch für Elektrolyse und Elektrosynthese organischer Verbindungen nutzbar zu machen, haben manchen schönen Erfolg bereits zu verzeichnen und eröffnen die Aussicht auf ausgedehntere Anwendung des Stromes zu diesen Zwecken. Besondere Beachtung verdienen diejenigen Versuche, welche ohne Hülfe der Elektricität in einem Processe nicht ausführbar sind, wie die Reduction der aromatischen Nitrokörper zu den Amidophenolen u. a. Der allgemeinen Einführung dieser elektrolytischen Methoden für organische Chemie in den wissenschaftlichen und technischen Laboratorien stehen drei Umstände hindernd im Wege, erstens die Nothwendigkeit einer elektrischen Anlage, zweitens die lange Dauer der Versuche und drittens die schlechte Stromausbeute. Mit Versuchen auf dem genannten Arbeitsgebiete beschäftigt, führte mich ein einfacher Gedanke auf eine Methode, welche die drei erwähnten Uebelstände vermeidet und deren leichte, bequeme

[1]) Bezüglich der »Privatmittheilung« von Hrn. Hantzsch an mich (S. 1065) bitte ich, meine Fussnote (S. 576 No. 1) nachzulesen!

Hrn. Hantzsch's Schüler Gerilowski (diese Berichte **29**, 1075) verweise ich auf meine Worte (S. 446): Man kennt bisher keine Isomeren von der Formel R. N_2. OMe. Das gilt auch jetzt noch. Dass sein Ortho»syn«-sulfonat $^1/_2$ Mol. H_2O enthält, halte ich übrigens auf Grund der Kalium- und Stickstoff-Bestimmung in einem derartig gereinigten Präparat nicht für sicher festgestellt.

und oft sehr ergiebige Anwendung wohl allgemeineres Interesse in Anspruch nehmen dürfte.

Der Gedanke ist der folgende. Es muss möglich sein, für jede mittels Einleiten eines elektrischen Stromes erzielte Reaction eine Anordnung in der Weise zu treffen, dass diese Reaction als Erzeugerin des elektrischen Stromes wirkt, oder mit anderen Worten, man benutzt die Stoffe, welche durch den Strom verändert werden sollen, als Bestandtheile eines galvanischen Elementes, dessen Strom durch einen Kurzschluss entladen wird. Dieses gewiss naheliegende und einfache Princip mag wohl schon häufiger aufgetaucht sein, mir freilich ist keine Publication darüber bekannt[1]). Bedeutung gewinnt dasselbe erst dann, wenn es gelingt, bequeme und für das Laboratorium brauchbare Methoden zu finden. Dazu ist nun nach den bis jetzt angestellten Versuchen begründete Aussicht vorhanden.

Taucht man in jede von zwei durch Thonwandungen getrennte Flüssigkeiten je ein Stück Metall, so werden für den Fall, dass die Flüssigkeiten verschieden und die Metallstücke gleich oder umgekehrt oder auch schliesslich für den Fall, dass sowohl die beiden Metallstücke, wie die beiden Flüssigkeiten verschieden sind, die eingetauchten Metalle verschiedene Potentiale erhalten, d. h. bei metallischer Verbindung derselben cursirt ein elektrischer Strom. Der Vortheil des Kurzschlusses ist der, dass bei dem äusserst geringen Widerstand des Elementes trotz kleiner Spannungen grosse Intensitäten und damit schneller Verlauf der Reaction erzielbar ist. Die Erwärmung ist bei dem kleinen Widerstand minimal. Natürlich muss die Anordnung so getroffen sein, dass die entstehende Polarisation die Elektricität nicht zum Stillstand bringt. Man vermeidet die letztere leicht durch die Wahl der Metalle, von denen eines gewöhnlich als Lösungselektrode dienen muss.

Ohne auf Einzelheiten näher einzugehen, mögen die Angaben genügen, dass Nitrobenzol in concentrirter Schwefelsäure gelöst und zur Zusammenstellung des Elementes verwandt:

Platin, Nitrobenzol in Schwefelsäure, verdünnte Schwefelsäure, Zink,

im Thoncylinder

nach Kurzschluss von Zink und Platin rasch und vollständig zu Amidophenol reducirt wird.

[1]) Wie mir privat mitgetheilt wurde, haben die Herren Dr. Kauffmann und Dr. Hof im hiesigen Laboratorium vor ungefähr $^1/_2$ Jahre die Umkehrung der Gattermann'schen Reaction in der Weise versucht, dass sie aus Elementen, bei welchen Nitrobenzol in concentrirter Schwefelsäure als Kathodenflüssigkeit benutzt wurde, unter gleichzeitiger Nutzbarmachung des erzeugten Stromes die Reductionsproducte des Nitrobenzols isolirten. Jedoch wurden die Versuche wegen der zu geringen Stromausbeute aufgegeben.

Als Beispiel einer alkalischen Reduction diene die folgende Angabe:

Platin, *o*-Nitrobenzoësäure in Alkali, verdünnte Schwefelsäure, Zink.

im Thoncylinder.

Es resultirte genau wie bei dem Einleiten des Stromes[1]) Azoxy- und Hydrazobenzoësäure.

Die Zahl der Beispiele liesse sich sehr vermehren; auch Substitutionen, wie Einführung von Halogenen in aromatische Verbindungen sind leicht durchführbar; bezüglich der Einzelheiten verweise ich auf die bald folgende ausführliche Publication.

Nachdem bei den Vorversuchen das Princip sich als durchführbar erwiesen, lag die Construction handlicher Apparate nahe, dieselben werden in der Weise construirt, dass sie mit Kühler versehen, erhitzt werden können und ausser den Potentialdifferenzen zwischen beiden Metallen andere physikalische Kräfte benutzbar sind. Die Temperaturerhöhung trägt häufig wesentlich zur schnellen Beendigung der Reaction bei, weil die elektrolytische Dissociation mit der Temperatur bekanntlich wächst. Da die Stromerzeugung hauptsächlich von der Wahl der Lösungsmittel und der Metalle abhängt, kann man mit einigen Systemen eine grosse Anzahl Reactionen vollziehen. Mit der Durcharbeitung dieses Gebietes beschäftigt, betrachte ich es als Hauptaufgabe, die verschiedenen Elemente einfach und einheitlich für vielfache Anwendung zu gestalten, und bemerke, dass für manche Reaction eine Flüssigkeit genügt, ohne dass positiver und negativer Pol durch Thonwandung getrennt sind.

Aachen, den 12. Mai 1896.

---

250. E. Winterstein: Ueber das Oxim des salzsauren Glucosamins.

(Eingegangen am 16. Mai.)

Durch Abbau des Glucosoxims ist Wohl[2]) vom Traubenzucker zur linksdrehenden *d*-Arabinose gelangt. Da nun trotz der neueren Untersuchungen E. Fischer's und F. Tiemann's[3]) die Aufklärung der Structur und Configuration des Glucosamins nicht erreicht worden ist, schien es angezeigt, das Oxim des Glucosamins zu benutzen, um eventuell einen Beitrag zur Lösung jener Frage zu liefern.

---

[1]) Zeitschrift f. Elektrochemie, Heft 24, 1895/96.

[2]) Diese Berichte 26, 730. [3]) Diese Berichte 27, 139.

Im Folgenden mache ich zunächst Mittheilung über die Darstellung dieses Oxims:

Eine möglichst concentrirte wässrige Lösung von 15 g salzsaurem Hydroxylamin wurde mit einer Lösung von 4.6 g metallischem Natrium in 80 ccm absoluten Alkohols versetzt; die vom ausgeschiedenen Kochsalz abgesogene Lösung von freiem Hydroxylamin wurde mit einer concentrirten wässrigen Lösung von 20 g salzsaurem Glucosamin über Nacht stehen gelassen und darauf auf dem Wasserbade bei einer Temperatur von 40—50° eingeengt, bis eine Ausscheidung von Krystallen begann; die Flüssigkeit erstarrt nach dem Erkalten zu einem Krystallbrei. Derselbe wurde von der Mutterlauge getrennt und die Krystalle aus circa 70 procentigem Weingeist umkrystallisirt. Auf diese Weise erhielt ich 9 g eines nahezu aschenfreien bei 166° schmelzenden Präparats; dasselbe löst sich sehr leicht in kaltem Wasser und kochendem, verdünnten Weingeist und krystallisirt aus diesen Lösungen in kleinen, radial angeordneten glänzenden Nadeln. Die wässrige Lösung giebt mit Silbernitrat eine käsige Fällung von Chlorsilber, sie reducirt ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung; mit Nessler'schem Reagenz entsteht allmählich eine braune Fällung, frisch gefälltes Kupferoxydhydrat wird mit pfirsichblüthrother Farbe gelöst. Erwärmt man das Oxim mit concentrirter Natronlauge einige Zeit, so wird Natriumcyanid gebildet.

Die Analyse des aus Wasser umkrystallisirten Präparats gab Zahlen, welche der Formel $C_6H_{15}O_5N_2Cl$ entsprechen, wie folgende Zusammenstellung zeigt.

Ber. Procente:	C 31.25,	H 6.51,	N 12.16,	Cl 15.29.
Gef. »	» 31.73, 31.79,	» 6.61, 6.51,	» 12.31, 12.52,	» 15.49, 15.53.

Ueber den Abbau und die Reduction dieses Oxims hoffe ich demnächst Mittheilung machen zu können.

Zürich, Agriculturchemisches Laboratorium von Professor E. Schulze.

251. A. Hantzsch: Vorläufige Notiz über untersalpetrige Säure.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 12. Mai.)

Zufolge einer im letzten Hefte dieser Berichte enthaltenen Angabe des Hrn. Tanatar wird die freie untersalpetrige Säure aus ihrem Silbersalz durch Chlorwasserstoff in ätherischer Lösung als ein Oel erhalten. Hierdurch veranlasst, theile ich mit, dass Hr. Ludwig Kaufmann auf meine Anregung hin diese einfachste anorganische Diazoverbindung erfolgreich bereits seit längerer Zeit untersucht hat. Es ist ihm gelungen, die freie untersalpetrige Säure in festem Zustande zu gewinnen; ebenso einen Ester derselben; endlich das bisher noch kaum bekannte Ammonsalz, $NH_4 . H . N_2O_2$. Säure, Ester und Salze haben wir einer ziemlich eingehenden Untersuchung, namentlich auch in physikalisch-chemischer Hinsicht, unterzogen. Die hierbei gewonnenen, z. Th. recht merkwürdigen Ergebnisse und die ihnen zu entnehmenden Schlussfolgerungen werden den Gegenstand einer demnächst in den »Annalen« zu veröffentlichenden grösseren Abhandlung bilden.

---

252. J. Traube: Ueber Racemie.

[XIV. Mittheilung.]

(Eingegangen am 13. Mai.)

In letzterer Zeit sind eine Anzahl Abhandlungen[1]) über diesen Gegenstand veröffentlicht worden, ohne dass jedoch nach allen Richtungen eine Einigung der Ansichten erzielt worden wäre.

In vorliegender Mittheilung soll nun erörtert werden, welche Schlüsse in Bezug auf die Racemie aus dem spec. Gewicht bezw. dem Molekularvolumen gezogen werden können.

Anschütz[2]) nimmt an, dass traubensaurer Aethylester eine Verbindung von *d*- und *l*-weinsaurem Diäthyl sei, welche (vergl. Dampfdichte) im Gaszustande in die Componenten zerfällt.

Nun ist aber nach Perkin die Dichte der 3 Ester gleich gross = 1.2097 bei 14°. Dieser Werth entspricht bei Annahme der einfachen Formel einem Molekularvolumen von 170.4. Mit Hülfe der

[1]) Vergl. Wallach, Ann. d. Chem. 286, 134; E. Fischer, diese Berichte 27, 3224; Ladenburg, ibid. 27, 3065 und 28, 164; Marchlewski, ibid. 28, 1611 und Winter, ibid. 28, 3000.

[2]) Anschütz, diese Berichte 18, 1399.

von mir angegebenen Atomconstanten[1]) und des mol. Covolumens berechnet sich der Werth 145.4 + 25.9 = 171.3, während für die doppelte Molekularformel sich ein Unterschied zwischen Beobachtung und Berechnung von 25.9 Einheiten ergeben würde.

Der flüssige Traubensäureester ist daher ein Gemenge der beiden Weinsäureester. Das gefundene mol. Covolumen ist 170.4 — 145.4 = 25.0. Die 3 Ester sind nicht associirt, die Molekeln sind, wie die fast aller anderen Ester, einfach.

d-Weinsäure hat nach Liebisch[2]) das spec. Gewicht = 1.759, wasserfreie Traubensäure = 1.788. Diese Werthe entsprechen für die Formel $C_4H_6O_6$ einem Molekularvolumen von 85.3 für *d*-Weinsäure, 83.9 für Traubensäure. Die Summe der Atomconstanten ist = 70.8. Das Covolumen wäre demnach für *d*-Weinsäure = 85.3 — 70.8 = 14.5, für wasserfreie Traubensäure = 83.9 — 70.8 = 13.1.

Weinsäure und Traubensäure haben hiernach nahezu gleiches aber doppeltes Molekulargewicht. Das mol. Covolumen ist für die einfache Formel bei 15° = 25.9; für die doppelte Formel = 12.95. Der Associationsfactor ist somit für Traubensäure = 1.99, für *d*-Weinsäure = 1.88. Die *d*-Weinsäure enthält daher eine geringe Anzahl einfacher Moleküle. Der Vorgang bei der Bildung der Traubensäure ist aber im wesentlichen nicht $d + l = dl$, sondern $dd + ll = 2\,dl$. Die geringe Wärmeentwicklung (+ 4.41 Cal.) entspricht der geringen Contraction.

Wie die Ester der Traubensäure und Weinsäuren verhalten sich sehr wahrscheinlich alle diejenigen Stoffe, welche im flüssigen Zustande nicht associirt sind, wie beispielsweise die Säureester und Kohlenwasserstoffe.

So finden Frankland und Pickard[3]) auf Grund kryoskopischer Bestimmungen, dass der inactive Methyldibenzylester der Glycerinsäure in Benzol, Aethylenbromid, Nitrobenzol und Essigsäure nicht als racemische Verbindung besteht.

Wallach[4]) stellt fest, dass *d*- und *l*-Limonen gleiche Dichte haben, wie das Dipenten. Die Dichte für *l*-Limonen wird angegeben = 0.846 bei 20°. Das Molekularvolumen ist demnach für die Formel $C_{10}H_{16}$ = 160.9. Mit Hülfe der Atomconstanten und des normalen mol. Covolumens 26.3 bei 20° berechnet sich der Werth 161.7. Das Dipenten ist daher ein Gemisch von monomolekularem *d*- und *l*-Limonen. Auch für die *d*-, *l*- und *i*-Form des Carvons sind nach Wallach die spec. Gewichte gleich gross; es gilt hier sicherlich dasselbe wie für die Limonene.

[1]) J. Traube, diese Berichte 28, 2724, 2728, 2924 und 29, 1023.
[2]) Vergl. Wallach, Ann. d. Chem. 286, 134.
[3]) Frankland und Pickard, Journ. Chem. Soc. 69, 128.
[4]) Wallach, Ann. d. Chem. 286, 134.

Für associirende Stoffe ist gleichfalls das spec. Gew. der activen und inactiven Formen entweder gleich gross oder wenig verschieden. Die inactive Form hat in letzterem Falle meist oder stets die grössere Dichte.

Hier entscheidet die Gesammtheit der physikalischen Eigenschaften, wie Contraction, Wärmetönung, Löslichkeit und Krystallform, ob eine racemische Verbindung oder ein Gemenge vorliegt; doch muss darauf hingewiesen werden, dass die in jedem Falle geringe Verschiedenheit von Dichte und Molekularvolumen nur verständlich ist, wenn man den activen und inactiven Formen annähernd gleiches Molekulargewicht zuertheilt.

Bei festen Stoffen ist der Associationsfactor meist = 2 oder grösser als 2. Sind in solchem Falle die genannten physikalischen Eigenschaften der activen und inactiven Formen verschieden, so ist eine racemische Verbindung anzunehmen, welche nach demselben Schema erfolgt, wie für die freien Weinsäuren und die Traubensäure. Hier wären die verschiedenen festen Terpenderivate zu nennen, deren von Liebisch bestimmte spec. Gewichte Wallach in der citirten Abhandlung zusammenstellt.

Flüssige associirende Verbindungen sind beispielsweise der Isoamylalkohol und das Coniin.

In beiden Fällen sind für active und inactive Formen die spec. Gewichte und folglich auch die Molekulargewichte gleich gross.

Nach den Angaben von Perkin sen. ist das Molekularvolumen des activen Isoamylalkohols bei 15^0 = 108.1 des inactiven = 108.2; die mol. Covolumina sind hiernach = 19.1 bezw. 19.2 und die Associationsfactoren demnach 1.53 bezw. 1.52. Ob eine Verbindung oder ein Gemenge vorliegt, wäre vielleicht auf thermochemischen Wege zu entscheiden.

Reines Coniin hat nach Brühl das spec. Gewicht = 0.8501 bei 20^0. Für die Formel $C_8H_{17}N$ ist demnach das Molekularvolumen = 149.6. Die Summe der Atomconstanten ist = 131.2, wenn der Werth des Piperidindecrements = 2.2 gesetzt wird. Das Covolumen ist demnach = 18.4, der Associationsfactor = 1.60. Die geringe Temperaturerniedrigung, welche Ladenburg beim Vermischen von *d*- und *l*-Coniin feststellt, macht die Bildung einer Verbindung nach dem Schema $dd + ll = 2dl$ wahrscheinlich. Hierbei wird allerdings vorausgesetzt, dass die spec. Gew. von activem und inactivem Coniin[1]) thatsächlich gleich gross sind, denn sonst könnte man die bei dem

[1]) Nach privaten Mittheilungen des Hrn. Dr. Wolffenstein sind auch die spec. Gewichte der 3 Copellidine annähernd gleich gross (*i*-Copellidin = 0.8362 bei 18^0, *d*-Copellidin = 0.8375 bei 15^0 und *l*-Copellidin = 0.8347 bei 19^0). Es gilt hier dasselbe wie für die Coniine.

Vermischen beobachtete Temperaturänderung auch auf eine Aenderung des Associationsfactors zurückführen, ohne dass die Annahme einer gegenseitigen Umsetzung der Doppelmolekeln erforderlich erschiene.

Ich möchte meine Anschauungen in folgenden Sätzen zusammenfassen:

1. Die activen Formen, sowie die entsprechende inactive Form der optischen Isomeren, haben, soweit Beobachtungen bis jetzt vorliegen, gleiches oder annähernd gleiches Molekularvolumen, und demnach auch gleiches oder annähernd gleiches Molekulargewicht. Hierbei ist es gleichgültig, ob die inactive Form eine Verbindung oder ein Gemenge darstellt.

2. Es folgt hieraus, dass nichtassociirende Flüssigkeiten, wie Kohlenwasserstoffe, Ester, Aether u. s. w., auch keine racemischen Verbinbindungen im flüssigen Zustande bilden können.

3. Nur associirende Flüssigkeiten, wie Hydroxylverbindungen, u. s. w., sowie feste Stoffe bilden racemische Verbindungen, und zwar nach der Gleichung $dd + ll = 2dl$.

4. Ob in letzterem Falle eine Verbindung oder ein Gemenge vorliegt, entscheidet die Gesammtheit der physikalischen Eigenschaften, wie namentlich Krystallform, Contraction, thermische Ausdehnung, Wärmetönung und Löslichkeit.

Berlin, Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule.

---

253. Victor Meyer: Notizen zur Chemie der Esterbildung.

I. Ueber das Mesitylen aus Aceton[1]).

Im 6. Hefte dieser Berichte machte Hr. Lucas[2]) die interessante und für jeden Bearbeiter des Mesitylens höchst wichtige Mittheilung, dass das »Mesitylen aus Aceton« eine Beimengung von benachbartem Trimethylbenzol (Hemellithol) enthalte. Die gleiche Beobachtung, wie Hr. Lucas, hat auch im hiesigen Laboratorium Hr. C. Sohn gemacht, welcher gemeinsam mit mir eine Untersuchung über Mesitylencarbonsäure ausführte. Schon oftmals war es uns aufgefallen, dass rohe Mesitylencarbonsäure bei der Esterificirung nach Emil

[1]) Die Publication dieser Notiz hat sich etwas verzögert, doch habe ich Hrn. Prof. Hantzsch, in dessen Laboratorium Hr. Lucas seine Untersuchung ausführte, von dem Ergebnisse des Hrn. Sohn schon im März d. J. Mittheilung gemacht, gleich nachdem er so freundlich gewesen war, mich von den Versuchen des Hrn. Lucas — die jedenfalls etwas älter sind, als diejenigen von Hrn. Sohn — in Kenntniss zu setzen.

[2]) Diese Berichte 29, 952.

Fischer kleine Mengen von Ester erzeugt, während die reine Säure dies nicht vermag. Die Säure wird deshalb hier stets durch einmaliges Vor-Esterificiren nach E. Fischer gereinigt. Bei Ausführung dieser Operation in grösserem Maassstabe hatten sich erheblichere Mengen eines Esters angesammelt, welchen Hr. Sohn näher untersuchte. Ihm standen $9^1/_2$ g eines öligen Esters zur Verfügung, welcher bei 255—260° kochte und bei der Verseifung mit alkoholischem Kali eine in Ligroïn schwer lösliche Säure gab, die aus verdünntem Alkohol in langen Prismen vom Schmp. 167—168° krystallisirte. Diese Eigenschaften stimmen überein mit denjenigen, welche Jacobsen[1]) für die Prehnitylsäure (Carbonsäure des *v*-Trimethylbenzols) angiebt.

Analyse: Ber. Procente: C 73.17, H 7.32.
Gef. » » 72.96, » 7.32.

Die mitgetheilten Beobachtungen stimmen also mit den Ergebnissen von Lucas überein. Das von uns benutzte Mesitylen war von Dr. Koenig in Leipzig bezogen und nach dessen Angabe aus Aceton hergestellt.

Was die Ursache der Erscheinung anbelangt, dass sich aus Aceton ausser Mesitylen auch sein Isomeres bildet, so genügt, wie ich glaube, zur Erklärung der durch die Arbeiten Jacobsen's bekannte Umstand, dass die Seitenketten alkylirter Benzole durch Schwefelsäure ihre Stellung zu ändern vermögen. Es erscheint sehr wohl möglich, dass das primär gebildete Mesitylen durch die Wirkung der Schwefelsäure zum kleinen Theile umgelagert wird. Hiermit stimmt auch die Structur des Begleiters überein. Denn gerade wie symm. Durol nach Jacobsen schon in der Kälte durch Schwefelsäure in vicin-Durol verwandelt wird, wird aus dem symm. Mesitylen das vicinale Isomere entstehen.

Es ist indessen hervorzuheben, dass ein unanfechtbarer Beweis für das Vorkommen von Hemellithol im Mesitylen noch nicht vorliegt. Zur Darstellung der Carbonsäuren (sowie des Mesitylaldehydes) wird das Mesitylen acetylirt, das erhaltene Keton wird zur Glyoxylsäure oxydirt, letztere trocken destillirt oder weiter oxydirt. Es ist nun zwar nicht gerade wahrscheinlich, aber auch nicht ausgeschlossen, dass bei einer dieser eingreifenden Operationen eine Umlagerung der Methylgruppen in einem kleinen Theile des Versuchsmaterials erfolgt. Ein exacter Beweis für das Vorkommen eines Isomeren im Mesitylen wäre dadurch zu erbringen, dass man aus einer reinen krystallisirten Mesitylenverbindung (z. B. einem reinen mesitylensulfosauren Salze) Mesitylen wieder abscheidet und dies in gleicher Weise durch Acetyliren u. s. w. in die Carbonsäure überführt. Würde hierbei

[1]) Diese Berichte 19, 1214.

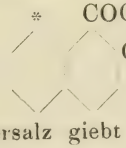
keine Prehnitylsäure erhalten, dann wäre das Vorkommen von 1.2.3-Trimethylbenzol in »Mesitylen aus Aceton« sicher bewiesen.

II. Sterische Wirkung atomreicher Alkyle bei der Esterbildung.

Bei früheren Anlässen habe ich erwähnt, dass die hindernde Wirkung der normalen Alkyle bei der Esterbildung und ähnlichen Reactionen nur durch das erste Kohlenstoffatom ausgeübt wird, so dass, wie vorauszusehen war, die Alkyle CH_3 und $CH_2 \ldots\ldots CH_3$ sich nicht wesentlich verschieden verhalten. Es ist bisher noch nicht erwähnt worden, durch welche Versuche diese sehr nahe liegende Annahme gestützt worden ist.

Bekanntlich geben die *o-o*-substituirten Benzoësäuren, welche durch Alkohol und Salzsäure nicht oder sehr schwierig esterificirbar sind, dennoch mit der grössten Leichtigkeit Ester, wenn man ihre Silbersalze mit Jodmethyl behandelt. So verhält sich z. B. die symm. Trinitrobenzoësäure, welche durch Alkohol und Salzsäure selbst bei 30tägiger Behandlung nicht esterificirt wird. Wenn nun sehr atomreiche Alkoholradicale durch ihre Raumerfüllung eine stärker hindernde Wirkung ausübten als das Methyl, so könnte man vermuthen, dass das Silbersalz dieser Säure durch Cetyljodid schwierig oder garnicht esterificirbar sein würde. In Wahrheit zeigt es sich, dass dasselbe mit der grössten Leichtigkeit esterificirt wird. Der von Hrn. Erb erhaltene Cetylester, $C_6H_2(NO_2)_3 . COO . C_{16}H_{31}$, bildet weisse Krystalle vom Schmp. 121—122°, er ist auffallender Weise in kleinen Mengen unzersetzt destillirbar, während grössere Mengen beim Erhitzen unter Feuererscheinung zersetzt werden. Die Analyse ergab 8.6 pCt. statt 8.7 pCt. Stickstoff.

Der gleiche Versuch wurde mit der, bekanntlich auch wie eine *o-o*-substituirte Säure wirkenden Oxynaphtoësäure



angestellt. Auch ihr Silbersalz giebt mit Cetyljodid glatt und leicht einen Cetylester. — Die Cetylester werden erhalten, wenn man einen Ueberschuss des Silbersalzes mit Jodcetyl eine Stunde lang auf 100° erhitzt. Man extrahirt mehrfach mit Aether, schüttelt diesen mit etwas Alkali und gewinnt den Ester in einer Ausbeute von 90 pCt.

III. Zweckmässige Ausführung der Esterprobe.

Um die *o-o*-substituirten Benzoësäuren durch Esterbildung auf ihre Reinheit und auf ihre Constitution zu prüfen, sowie für die Trennung derselben von anderen, namentlich isomeren Säuren, sind

bisher zwei Verfahren der Esterificirung angewandt worden: das ursprünglich von mir benutzte, und dasjenige von Emil Fischer, welches darin besteht, die Säuren mit Alkohol, welcher 3 pCt. Salzsäure enthält, 3—5 Stunden am Rückflusskühler zu kochen. Bei den ausgedehnten Erfahrungen, welche ich in den letzten Jahren über derartige Untersuchungen gesammelt habe, möchte ich nicht unterlassen, für die Prüfung der substituirten Benzoësäuren das Emil Fischer'sche Verfahren als das weitaus bequemste und auch zuverlässigste zu empfehlen. Ich wende dasselbe jetzt fast ausschliesslich an und bin in letzter Zeit von demselben nur noch dann abgewichen, wenn — wie bei der Triphenylessigsäure und Triphenylacrylsäure — besondere Umstände mich dazu zwangen. Gleichwerthig in Bezug auf die Sicherheit des Ergebnisses sind bei den substituirten Benzoësäuren beide Methoden in den Fällen, in welchen die dem COOH benachbarten Radicale die Esterbildung merkbar ganz verhindern, wie Cl, Br, J, NO_2. In diesen Fällen wird nach beiden Methoden, und selbst wenn man im Salzsäurestrom in der Kochhitze arbeitet, niemals ein Ester erhalten.

Sind aber die substituirenden Radicale von kleinem Atom- bezw. Molekulargewicht, wie OH, CH_3 und Fl, so tritt die von mir ausführlich untersuchte Erscheinung ein, dass die Esterbildung nur stark verzögert — nicht aber ganz aufgehoben wird. In diesem Falle erhält man nach dem ursprünglich von mir angewandten Verfahren zwar auch entscheidende Resultate, nämlich keine Esterificirung in der Kälte, aber man muss dann sehr genau darauf achten, dass die Versuchsdauer (ca. 12 Stunden) innegehalten wird und die Temperatur während dieser Zeit sich nicht ändert. Weicht man hiervon ab, so erhält man z. B. aus der (in der Hitze esterificirbaren) Mesitylencarbonsäure kleine Mengen von Ester. Als Beispiel führe ich Folgendes an:

Wird alkoholische Salzsäure, welche bei Zimmertemperatur gesättigt ist, angewandt, und bleibt diese Temperatur während der Versuchsdauer erhalten, so erhält man keinen Ester.

Wird die Sättigung bei 0° vorgenommen, und die Temperatur 12 Stdn. lang wirklich auf 0° gehalten, so entsteht ebenfalls kein Ester.

Wird aber die Sättigung bei 0° — bei welcher Temperatur erheblich mehr Salzsäure absorbirt wird, als bei Zimmertemperatur — vorgenommen, und steigt während der Versuchsdauer die Temperatur — etwa durch freiwilliges Schmelzen des umgebenden Eises — merklich über 0°, während die Salzsäure, bei festgeschlossenem Gefäss, nicht entweichen kann, so erhält man Ester in Höhe von mehreren Procenten.

Wenn auch eine Verwechslung mit den leicht esterificirbaren Säuren (welche stets etwa 90 pCt. Ester geben) durch so kleine Mengen

nicht herbeigeführt werden kann, so ist doch die Methode von E. Fischer, bei welcher aus den *o-o*-substituirten Säuren niemals Ester in irgend welcher Menge erhalten wird, aus dem genannten Grunde entschieden vorzuziehen.

IV. Esterbildung der Hemimellithsäure.

Bekanntlich haben Graebe und Leonhardt[1]) nachgewiesen, dass die Hemimellithsäure,

so wie es auf Grund des Estergesetzes s. Z. vorausgesehen worden war, in der Kälte mit Alkohol und Salzsäure nur einen Dimethylester giebt, indem das mittlere Carboxyl nicht angegriffen wird. Im Verfolg der, das Verhalten des Carboxyls betreffenden Ueberlegungen, welche ich kürzlich[2]) mitgetheilt habe, entstand nun die Frage, ob diese Säure — in Bezug auf das mittlere Carboxyl — nur zu den schwer — oder zu den gar nicht esterificirbaren Körpern gehöre. Mit Bestimmtheit war dies a priori nicht zu beantworten, doch legte die leichte Anhydridbildung der Säure sowie das Verhalten der Tetra-Chlorphtalsäure bei der Esterbildung die Vermuthung nahe, dass die Hemimellithsäure sich in der Hitze anhydrisiren und dann, gemäss den Ermittelungen von Graebe und Leonhardt, einen Tri-Ester geben werde. Dies ist in der That der Fall. Eine Probe schön krystallisirter Hemimellithsäure, welche ich der Güte des Hrn. Gräbe verdanke, wurde, nachdem sie von Krystallwasser befreit war, in kochender methylalkoholischer Lösung mehrere Stunden lang einem lebhaften Salzsäurestrome ausgesetzt. Hierbei entstand, wenn auch nur in kleiner Menge, der von Graebe und Leonhardt auf anderem Wege erhaltene Trimethylester.

Dieser Körper ist auffallenderweise in Wasser nicht unerheblich löslich — eine Eigenthümlichkeit, welche mich anfänglich an seiner Identität zweifeln liess. Ich fand indessen dieselbe an einem Präparate wieder, welches aus hemimellithsaurem Silber und Jodmethyl dargestellt worden war. Diese Eigenschaft bewirkt, dass die in der Hitze mit Alkohol und Salzsäure behandelte Lösung durch Wasser anfänglich nicht gefällt wird, was leicht zu einem Uebersehen des neutralen Esters führen kann. Bei längerem Stehen krystallisirt derselbe jedoch — und zwar sogleich in ziemlich reinem Zustande — aus der Flüssigkeit aus.

Dass der hindernde Einfluss bei der Carboxylgruppe nicht, wie bei den übrigen Radicalen (Fl, OH, CH_3 einerseits, Cl, Br, J, NO_2 andererseits) in jedem einzelnen Falle nach dem Gewichte des

[1]) Ann. d. Chem. 290, 217. [2]) Diese Berichte 29, 839, Fussnote 4.

Radicals vorausgesagt werden kann, hängt, wie ich schon neulich (a. a. O.) entwickelte, unzweifelhaft mit der leichten Anhydridbildung zusammen, welche die »Phtalsäuren« häufig zeigen. Um solche Säuren aber handelt es sich hier stets, da ja bei den in Frage stehenden Körpern mindestens 2 Carboxyle neben einander vorkommen müssen; diese bedingen die leichte Anhydridbildung, die Anhydride aber zeigen, nach den Versuchen von Graebe und Leonhardt, ein besonderes Verhalten, mit welchen auch meine Beobachtungen an gewissen substituirten *oo*-Dicarbonsäuren übereinstimmen.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

---

254. Karl Weisse: Ueber die Einführung eines vierten Radicals an Stelle von Hydroxyl in das Triphenylcarbinol.

(Eingegangen am 11. Mai.)

Wie ich im Juni vorigen Jahres bereits kurz angegeben, habe ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. Victor Meyer in das Triphenylcarbinol mittels Phosphorsäureanhydrid einen Thiophenrest eingeführt, und dabei ganz leicht den gewünschten Körper, das Triphenylthiënylmethan, $C(C_6H_5)_3C_4H_3S$ erhalten. Zu erwähnen ist noch, dass der Schmelzpunkt desselben um 2° zu hoch angegeben wurde, dass er also bei 237° liegt. Ich habe mich nun eingehender mit dem Studium des neuen Körpers beschäftigt. Zunächst löste ich denselben in der gerade erforderlichen Menge Eisessig und gab zu der heissen Lösung Brom im Ueberschuss. Beim Erkalten im Eisschrank schied sich ein neuer halogenhaltiger Körper in langen schönen Nadeln aus, die constant bei 191—192° schmolzen und keiner weiteren Reinigung bedurften. Die Analyse ergab Zahlen, die auf das Monobromderivat stimmten.

Analyse: Ber. Procente: C 68.14, H 4.20, S 7.90, Br. 19.75.
Gef. » » 67.84, » 4.35, » 7.83, » 19.70.

Nitrirungsversuche erwiesen sich als erfolglos, was zu erwarten war, da ja schon Levi mit seinem, um eine Phenylgruppe ärmeren Körper, dem Diphenylthienylmethan, zu dem gleichen Resultate gekommen war. Ich erhielt wohl einen stickstoffhaltigen Körper; aber derselbe liess sich aus keinem Lösungsmittel umkrystallisiren und aus vielen Analysen liess sich schliessen, dass er keine constante Zusammensetzung besitze. Auch eine nochmalige stärkere Nitrirung führte zu keinem besseren Resultate. Endlich machte ich noch zwei weitere Versuche, auf einem andern Wege zu einem Nitroderivate zu gelangen. Ich suchte nämlich Mononitrothiophen mit Triphenylcarbinol

zu condensiren und ebenso Thiophen mit Trinitrotriphenylcarbinol. Leider blieben beide Versuche erfolglos.

Die Auffindung des neuen Thiophenkörpers liess mich hoffen, es werde gelingen, auch noch eine Phenylgruppe oder ein anderes ihr ähnliches Radical in das Triphenylcarbinol einzuführen und so zum Tetraphenylmethan oder analogen Körpern zu gelangen, da ja anzunehmen ist, dass das Thiophen und Benzol Raumerfüllungen von gleicher Grössenordnung haben.

Ich versuchte zunächst, genau wie mit Thiophen Triphenylcarbinol mit Benzol zu condensiren, erhielt aber die Ausgangsmaterialien unverändert zurück. Mit Toluol, Anisol und Naphtalin, die sonst das Benzol an Reactionsfähigkeit übertreffen, kam ich zu keinem besseren Resultate, auch als ich einen grossen Ueberschuss an Phosphorsäureanhydrid anwandte.

Nach diesen vergeblichen Versuchen nahm ich nochmals meine Zuflucht zur Friedel-Crafts'schen Synthese, und zwar verwendete ich zuerst Triphenylcarbinchlorid, später das leichter zugängliche Bromid, und liess darauf Benzol, Toluol und Anisol einwirken. Mit Benzol fand gar keine Einwirkung statt und mit Toluol und Anisol erhielt ich nur niedrig schmelzende Producte, die nicht näher untersucht wurden.

Nach all diesen Ergebnissen scheint es als ob die Reactionsfähigkeit des Benzols und seiner Homologen, gegenüber der des Thiophens zu gering sei, um noch eine Wirkung auf das Triphenylcarbinol zu ermöglichen. Einen Versuch, dies zu prüfen, indem ich Benzol und das Carbinol des Diphenylthiënylmethans condensirte, musste ich leider aufgeben, da der letzte Körper nicht zum Carbinol oxydirbar ist, wie es schon Levi richtig angab.

Homologe und Substitutionsproducte des Triphenylthiënylmethans.

Mit Methylthiophen oder Thiotolen geht die Reaction fast genau so gut wie mit dem Thiophen selbst, der Schmelzpunkt des neuen Körpers liegt bei 181—182°.

Analyse: Ber. Procente: S 9.41.
Gef. » » 9.21, 9.11.

Mit Aethylthiophen erhält man zunächst ein braunes Oel, das erst zum Theil erstarrt, wenn man es längere Zeit in der Kälte stehen lässt. Auch ist die Ausbeute viel geringer. Die Krystalle, die sich abgeschieden hatten, wurden zweimal aus Eisessig umkrystallisirt und zeigten dann den Schmelzpunkt 111°.

Analyse: Ber. Procente: S 9.04.
Gef. » » 9.28.

Zum Schluss wurden noch Condensationsversuche mit Monochlor-Monojod- und Dibromthiophen gemacht. Das letzte reagirte garnicht;

es sind ja beide α-Stellungen im Thiophen besetzt und die β-Stellungen sind bekanntlich viel schwerer substituirbar.

Monochlorthiophen ergab einen schön krystallisirenden Körper von der Formel $(C_6H_5)_3CC_4H_2SCl$ und dem Schmelzpunkt 204—205°.

Analyse: Ber. Procente: Cl 9.85, S 8.87.
Gef. » » 8.71, » 8.62.

Mit Monojodthiophen schliesslich erhielt ich ebenfalls den gesuchten Körper; derselbe wurde zweimal umkrystallisirt und dann durch Sublimation völlig rein erhalten. Schmelzpunkt 184—185°.

Analyse: Ber. Procente: S 7.08, J 28.10.
Gef. » » 6.92, » 29.04.

Sonach findet selbst der sehr grosse Atomcomplex C_4H_3SJ neben 3 Phenylgruppen an einem C-Atom Platz. Vielleicht wirkt auch hier, wie bei den atomreichen aliphatischen Ketten, sterisch nur ein Theil des Radicals.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

---

255. H. Hirtz: Ueber die Einwirkung von Brom auf aromatische Jodverbindungen.

(Eingegangen am 11. Mai.)

Bekanntlich wirken Chlor und Brom in der Fettreihe gleichartig auf Jodverbindungen: sie verdrängen das Jod, während andererseits Brom durch Chlor nicht verdrängt wird. Man vergleiche hierüber die Untersuchungen von Richard Meyer, Journ. prakt. Chem. N. F. **34**, 104.

Nun zeigt die Bildung der von Willgerodt entdeckten Jodidchloride in der aromatischen Reihe, dass das Chlor hier das Jod zunächst nicht verdrängt, und es entstand die Frage, wie sich in dieser Reihe das Brom verhalten werde, welches, soweit die Erfahrungen reichen, keine den Jodidchloriden analogen Verbindungen bildet.

Ich habe diese Frage auf Veranlassung von Hrn. Prof. Victor Meyer zum Gegenstande einer Untersuchung gemacht und gefunden, dass es sich anders wie Chlor, aber auch anders wie Brom in der aliphatischen Reihe verhält. Es wirkt auf aromatische Jodverbindungen im Allgemeinen glatt substituirend, ohne wie in der Fettreihe, Brom zu verdrängen, aber auch ohne, wie Chlor in der aromatischen Reihe, Additionsproducte zu bilden.

Im Einzelnen fand ich das Folgende:

Bei allen Jodverbindungen, bei welchen eine, den Bromeintritt begünstigende Stelle offen ist, tritt die Bromirung leicht ein und

liefert glatt ein einheitliches Jodbromproduct, z. B. bei Jodbenzol, α-Jodnaphtalin u. s. w.

Sind mehrere solcher Stellungen frei, so geht die Reaction stürmisch vor sich, und es bildet sich dabei ein Gemenge der möglichen Isomeren, wie für das β-Jodnaphtalin nachgewiesen wurde.

Wenn kein begünstigter Ort unbesetzt ist, so tritt entweder das Brom nur sehr unvollständig ein, wie bei dem *p*-Jodtoluol, oder es verdrängt unter geeigneten Bedingungen das Jod aus der Verbindung, wie bei der *p*- und *m*-Jodbenzoësäure.

Dazwischen stehen solche Körper, bei welchen je nach den Bedingungen das Brom sich substituirt oder das Jod austreibt, wie bei dem *o*- und *p*-Jodanisol.

Auch Chlor kann, wenn die Substitutionsfähigkeit der Substanzen genügend gross ist, neben Jod und Brom eintreten, wobei dann in untergeordnetem Maasse ein Jodidchlorid gebildet wird, wie bei dem *m*-Jodbromanisol, welches interessanter Weise ein Chlorbromjodanisol liefert. —

Die Jod- und Brombestimmungen der im Folgenden beschriebenen Körper wurden auf indirectem Wege ausgeführt, wodurch Abweichungen von der Theorie bis zu 1—1.5 pCt. leicht erklärlich sind.

Einwirkung von Brom auf das Jodbenzol und seine Homologen.

Bromirung von Jodbenzol.

Auf Jodbenzol wirkt Brom in ähnlicher Weise ein, wie auf Benzol selbst, und es wird die Bromirung auch auf dieselbe Weise ausgeführt. Es resultirte ein schneeweisser Körper mit einem Schmelzpunkt von 92°, der sich als identisch erwies mit dem von Griess[1]) dargestellten *p*-Jodbrombenzol. Eine Analyse hatte folgendes Ergebniss:

Analyse: Ber. Proc.: Brom 28.33, Jod 44.78.
Gef. » » 28.60, » 45.00.

Bromirung von *p*-Jodtoluol.

Die Reaction geht nur sehr langsam von Statten. Es ist nothwendig, von Anfang an Halogenüberträger zuzufügen; und auch dann noch bleibt die Reaction unvollständig. Es resultirte ein zwischen 250—265° (uncorr.) siedendes Oel, das sich seiner geringen Menge wegen durch Destillation nicht weiter reinigen liess. Zur Gewinnung analysenreiner Substanz stellte ich eine Nitroverbindung dar, die leicht durch Eingiessen in eiskalte rauchende Salpetersäure erhalten wurde. Aus Alkohol umkrystallisirt bildet sie hellgelbe spiessige Nadeln mit einem Schmelzpunkt von 92°. Eine Analyse ergab Bromjodnitrotoluol.

[1]) Griess, Jahresberichte 1866, 452, 456.

Analyse: Ber. Proc.: Brom 23.43, Jod 37.04, N 4.10.
Gef. » » 23.61, » 36.87, » 4.25.

Da ein von Wroblewsky[1]) dargestelltes *p*-Jod-*m*-Bromtoluol ein bei 118° schmelzendes Nitroderivat liefert, so ist anzunehmen, dass sich durch directe Bromirung das *p*-Jod-*o*-bromtoluol gebildet hat. Diese Vermuthung wurde durch einen besonderen Constitutionsbeweis bestätigt, indem dieselbe Verbindung mit dem bei 92° schmelzenden Nitroderivat aus *p*-Nitro-*o*-bromtoluol durch Ersatz der Nitrogruppe gegen Jod erhalten wurde. Die reine Verbindung hat einen Siedepunkt von 266—267° (corr.).

Bromirung von *m*-Jodtoluol.

Die Einwirkung von Brom war ausserordentlich heftig. Es wurden daher keine Halogenüberträger benutzt und es musste die Reaction durch Kühlen mit Eiswasser gemildert werden. Nachdem Spuren von noch unverändertem *m*-Jodtoluol durch Wasserdampf abgetrieben waren, resultirte ein bei 255—265° (uncorr.) siedendes Oel, das zur Analyse in eine feste Nitroverbindung verwandelt wurde. Schwache Nitrirungsversuche führten nicht zu dem gewünschten Erfolg. Es war nöthig, längere Zeit mit einem Gemische von gleichen Raumtheilen rauch. Salpetersäure und conc. Schwefelsäure zu kochen. Die Nitroverbindung schied sich beim Erkalten in feinen hellgelben Nädelchen aus, die aus etwas verdünntem Eisessig umkrystallisirt werden konnten. Der Schmelzpunkt lag jedoch nicht ganz scharf bei 139—141°. Eine Analyse ergab ein auf Bromjoddinitrotoluol stimmendes Resultat:

Analyse: Ber. Procente: Brom 20.73, Jod 32.64, N 7.25.
Gef. » » 21.76, » 31.77, » 7.44.

Bromirung von *o*-Jodtoluol.

In seinem Verhalten dem Brom gegenüber steht das *o*-Jodtoluol in der Mitte zwischen der *p*- und der *m*-Verbindung. Die Reaction geht hier zwar recht lebhaft aber doch nicht stürmisch vor sich. Erst gegen Ende der Reaction erwies es sich von Vortheil, Halogenüberträger zuzufügen. Nachdem durch Wasserdampfdestillation noch ein ziemlicher Antheil von *o*-Jodtoluol übergegangen war, resultirte ein bei 262—266° siedendes Oel. Eine Analyse ergab Jodbromtoluol.

Analyse: Ber. Procente: Brom 26.99, Jod 42.66.
Gef. » » 27.56, » 42.38.

Wenn ein Analogieschluss von dem später zu behandelnden *o*-Jodanisol gestattet ist, so hat hier das *o*-Jod-*p*-bromtoluol vorgelegen.

[1]) Wroblewky, Ann. d. Chem. 168, 159.

Einwirkung von Brom auf die Jodbenzoësäuren.

1. Auf *p*-Jodbenzoësäure.

Unter gelinden Bedingungen bleibt Brom auf die *p*-Jodbenzoësäure wirkungslos. In der Bombe auf 160—180° erhitzt, wird Jod gegen Brom ausgetauscht. Die so gebildete *p*-Brombenzoësäure hatte einen Schmelzpunkt von 248—249°, während die reine Säure bei 251° schmolz. Der durch Einleiten von Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung dargestellte Methylester hatte bei der aus der Bombe erhaltenen und bei reiner Säure einen Schmelzpunkt von 81°, während Oligati[1]) denselben zu 74° angiebt.

Durch Erhitzen der *p*-Jodbenzoësäure mit Brom auf etwa 125° erhielt ich ein Gemenge von *p*-Brom- und *p*-Jodbenzoësäure, das sich durch fractionirte Krystallisation jedoch nicht trennen liess. Ich benutzte zur Scheidung die Eigenschaft der Jodverbindungen, durch Chlor in die Jodidchloride übergeführt zu werden, während bei den Bromverbindungen eine ähnliche Reaction nicht eintritt. Das Säuregemisch wurde in möglichst wenig Eisessig gelöst und ein trockener Chlorstrom hindurchgeleitet. Es schied sich dabei ein Niederschlag aus, der bromfrei war und nach der Reduction sich als *p*-Jodbenzoësäure erwies. Aus dem gelöst gebliebenen Antheil konnte durch Fällen mit viel Wasser und durch mehrmaliges Umkrystallisiren die *p*-Brombenzoësäure jodfrei erhalten werden. Diese Trennung der jodhaltigen von den jodfreien aromatischen Verbindungen ist einer ziemlich allgemeinen Anwendbarkeit fähig.

Die *p*-Jodbenzoësäure lässt sich also nicht bromiren.

2. Auf *m*-Jodbenzoësäure.

Dasselbe Resultat ergab die *m*-Jodbenzoësäure, nur war das Jodidchlorid trotz sorgfältigen Auswaschens nicht bromfrei zu erhalten, ein Zeichen, dass in geringem Maasse Substitution eingetreten war.

3. Auf *o*-Jodbenzoësäure.

Ganz anders verhielt sich die *o*-Jodbenzoësäure. Bei gleicher Behandlung wie ihre Isomere ergab sie ein stark brombaltiges Jodidchlorid, das nach der Reduction und Umkrystallisation aus viel heissem Wasser weisse Nädelchen der bei 157.5—158° schmelzenden 2-Jod-5-brombenzoësäure lieferte. Eine Analyse ergab folgende Werthe:

Analyse: Ber. Procente: Brom 24.50, Jod 38.74.
Gef. » » 24.78, » 38.07.

Die von dem Jodidchlorid abgesaugte Mutterlauge wurde nach dem Eindampfen zur Trockne mit Natronlauge behandelt, um die noch vorhandenen Jodidchloride in die Jodosoverbindungen zu ver-

[1]) Oligati, diese Berichte **27**, 3396.

wandeln. Diese blieben nach dem Ansäuern und Ausäthern als unlösliches Pulver zurück, welches mit der Jodosobenzoësäure identificirt werden konnte. Eine Bestimmung des activen Sauerstoffs durch Titration mit Jodkalium ergab folgenden Werth:

Analyse: Ber. Procente: Sauerstoff 6.10.
Gef. » » 5.93.

Die in die ätherische Lösung übergegangene Säure erwies sich als jodfrei aber bromhaltig. Sie hat jedoch einen ausnehmend niedrigen und unscharfen Schmelzpunkt zwischen 90 und 96° und scheint daher ein Gemenge verschiedener Brombenzoësäuren zu sein.

In diesem Falle war durch die Jodidchloridreaction nicht nur eine Trennung der jodhaltigen von den jodfreien Verbindungen eingetreten, sondern auch zweier jodhaltiger Verbindungen von einander, was durch die verschiedene Löslichkeit der Jodidchloride in Chloroform bedingt ist.

Einwirkung von Brom auf die Jodnaphtaline.

1. Auf α-Jodnaphtalin.

Flüssiges Brom wirkt mit explosionsartiger Heftigkeit auf das α-Jodnaphtalin ein und es ist daher nothwendig, die Bromirung in einem mit Bromdampf gesättigten Luftstrom auszuführen. Es resultirte ein bei 85.5° schmelzendes Jodbromnaphtalin.

Analyse: Ber. Procente: Brom 24.06, Jod 38.04.
Gef. » » 25.04, » 36.81.

Der Körper scheint identisch zu sein mit dem von Meloda[1]) erhaltenen 1-Brom-4-jodnaphtalin, wenn Meloda auch einen um 2° niedrigeren Schmelzpunkt angiebt.

2. Auf β-Jodnaphtalin.

Die Darstellung wurde ausgeführt nach Jacobsen[2]), nur wurde am Schlusse das Rohproduct fractionirt. Es siedet ohne Zersetzung bei 308—310° (corr.).

Auch hierbei wurde die Bromirung mit dampfförmigem Brom ausgeführt. Dabei wurde das möglichst fein vertheilte β-Jodnaphtalin flüssig. Es ergaben sich jedoch bei der Analyse keine stimmenden Werthe und es konnte das Product auch nicht im Vacuum fractionirt werden, da es constant überging. Zur Reindarstellung wurde das Jodidchlorid gebildet, welch letzteres sofort reducirt werden musste, da es sich zuweilen, aber nicht immer, in ein braunes Oel verwandelte, das Salzsäuredämpfe ausstiess. Ich erhielt ein schwer erstarrendes Oel, dessen Krystallisation nur möglich war durch langsames Verdunsten einer kalt gesättigten Lösung in verdünntem Alkohol.

[1]) Meloda, Journ. Roy. Soc. 47, 523.
[2]) Jacobsen, diese Berichte 14, 804.

Der Schmelzpunkt lag bei 55°. Durch Analyse erwies sich der Körper als ein Jodbromnaphtalin.

Analyse: Ber. Proc.: Brom 24.06, Jod 38.04.
Gef. » » 25.24, » 36.60.

Die bei der Jodidchloridbildung erhaltene Mutterlauge lieferte nach dem Verdunsten des Chloroforms ein dunkles Oel, in dem sich weisse Krystalle mit einem Schmelzpunkt von 93° ausschieden, die sich durch Analyse und Schmelzpunkt als identisch erwiesen mit dem von Meldola erhaltenen 1-Brom-2-Jodnaphtalin.

Ber. Proc.: Brom 24.06, Jod 38.04.
Gef. » » 24.39, » 36.97.

Es war also durch Chlor eine Trennung nicht nur der jodhaltigen von den jodfreien, sondern auch der beiden jodhaltigen von einander eingetreten, was wohl hier darauf zurückzuführen ist, dass die verschiedenen Verbindungen verschieden leicht von Chlor in die Jodidchloride verwandelt werden.

Einwirkung von Brom auf die Jodanisole.

Darstellung der Jodanisole.

Das *o*- und *p*-Jodanisol, welche zur Zeit der Ausführung noch nicht veröffentlicht waren, stellte ich auf gleiche Weise dar wie Hr. Reverdin[1]) und beobachtete dieselben Eigenschaften. Da Hr. Reverdin die Verbindungen nicht analysirte, gebe ich die von mir gefundenen Werthe:

o-Jodanisol ergab 54.27 pCt. Jod
p-Jodanisol » 53.89 » » } ber. = 54.17 pCt.

Da das *m*-Anisidin schwer zugänglich ist, zog ich es vor, das *m*-Jodanisol auf andere Weise wie die übrigen Jodverbindungen zu gewinnen. Ich ging dazu aus von dem *m*-Jodphenol, welches ich nach der Vorschrift von Noelting und Stricker[2]) aus *m*-Nitranilin gewann. Ohne jedoch das Rohmaterial zu reinigen, methylirte ich es sofort mittels Jodmethyl in einer Lösung von etwas mehr als der berechneten Menge Natronlauge in Alkohol auf einem stark siedenden Wasserbade. Das Reactionsgemisch wurde in viel Wasser gegossen, in Aether aufgenommen und fractionirt. Das *m*-Jodanisol ist ein fast farbloses, in Alkohol und Aether leicht lösliches Oel, mit einem an Jodbenzol, nicht aber an Anis erinnernden Geruch. Sein Siedepunkt liegt bei 244—245° (corr.). Eine Analyse ergab folgenden Jodgehalt.

Ber. Proc.: Jod 54.17.
Gef. » » 54.51.

[1]) Reverdin, diese Berichte **29**, 997.
[2]) Noelting und Stricker, diese Berichte **20**, 3020.

Bromirung des *o*- und *p*-Jodanisols.

Flüssiges und gasförmiges Brom wirkt beim *o*- und *p*-Jodanisol unter Jodabscheidung und unter Bildung von höher bromirtem Anisol ein. Dasselbe hatte bei beiden denselben Schmelzpunkt (59° bezw. 59.5°) und erwies sich als ein Dibromanisol.

Analyse: Ber. Proc.: Brom 60.15.
Gef. » » 60.26.

Beide Verbindungen ergaben auch dasselbe Mononitroderivat durch Nitriren in kalter rauchender Salpetersäure. Dasselbe krystallisirt aus etwas verdünntem Alkohol in langen seidenglänzenden, schwach gelblichen Nadeln mit einem Schmelzpunkt von 116—117°. Eine Brombestimmung führte zu einem in Anbetracht der geringen analysirten Substanzmenge genügend genauen Resultat:

Ber. Proc.: Brom 51.44.
Gef. » » 50.91.

Die beiden aus dem *o*- und *p*-Jodanisol erhaltenen Dibromanisole sind also unter einander identisch und können daher nur das 2.4-Dibromanisol sein. Dieselbe Verbindung wurde auch von Cahours[1]) und Körner[2]) erhalten.

Durch Einwirkung von der berechneten Menge Brom in 3 Th. Chloroform auf eine Lösung von *p*- bezw. *o*-Jodanisol in 5 Theilen Chloroform gelang es leicht, Brom neben Jod einzuführen. Es bildet sich bei dem *p*-Jodanisol das bei 89° schmelzende 2-Brom-4-Jodanisol. Eine Halogenbestimmung führte zu folgendem Ergebniss:

Ber.: Halogensilber 0.4119 g.
Gef.: » 0.4112 g.

Bei dem *o*-Jodanisol muss der entsprechende Körper, der bei 68° schmilzt, das 2-Jod-4-Bromanisol sein. Eine Analyse ergab:

Ber. Proc.: Brom 25.60, Jod 40.48.
Gef. » » 25.72, » 40.14.

Die Constitution dieser Körper erscheint durch den Verlauf der Reaction bei heftiger Bromirung genügend aufgeklärt. Beide Verbindungen bilden schneeweisse, grosse Tafeln von ausserordentlich grossem Krystallisationsvermögen, und haben die Gestalt von regelmässigen Rhomben.

Bromirung von *m*-Jodanisol.

Flüssiges und gasförmiges Brom wirkt noch heftiger ein, als bei den Isomeren, jedoch ohne Jodabscheidung. Auch hier wurde, um die Einwirkung zu mässigen, in Chloroformlösung gearbeitet. Es bildete sich ein Oel, das weder eine feste Nitroverbindung lieferte, noch sich durch Jodidchloridbildung reinigen liess. Es siedet bei

[1]) Cahours, Ann. d. Chem. 52, 331.
[2]) Körner, Ann. d. Chem. 137, 206.

285—295° unter Zersetzung, ging jedoch im Vacuum constant bei 163—164° über. Es erwies sich als ein Jodbromanisol.

Analyse: Ber. Procente: Brom 25.60, Jod 40.48.
Gef. » » 25.95, » 39.95.

Chlorbromjodanisol.

Bei dem Versuche, das Jodidchlorid des Jodbromanisols zu bilden, erhielt ich zwar in geringer Menge eine gegenüber Jodkalium active Substanz, die jedoch bei der Reduction ein nur zum Theil erstarrendes Oel lieferte. Auch beim Verdunsten der Mutterlauge blieb ein zum grössten Theil erstarrender Körper zurück, der von dem anhaftenden Oel auf Thon befreit, nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol ein zwischen 111—112° schmelzendes, schneeweisses Chlorbromjodanisol lieferte. Eine Bestimmung des Gesammthalogengehalts hatte folgendes Ergebniss:

Halogensilber: Berechnet 0.5593 g; gefunden: 0.5572 g.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

---

256. Victor Meyer und Wilhelm Pemsel: Notiz über eine eigenthümliche Zersetzung des Dijodacetylens.

(Eingegangen am 11. Mai.)

Vor Jahren machte A. v. Baeyer[1]) die Beobachtung, dass das Dijodacetylen sich am Lichte oder beim Erwärmen in einen neuen Körper vom Schmp. 184° verwandelt, und er sprach, in Rücksicht auf das Verhalten des Monobrom- und Monojodacetylens, den Gedanken aus, der neue Körper könne möglicherweise Hexajodbenzol sein. Nun ist vor Kurzem das Hexajodbenzol im hiesigen Laboratorium von Hrn. Rupp[2]) dargestellt worden, es besitzt aber ganz andere Eigenschaften, schmilzt z. B. bei ca. 350° C. Wir haben nun den von v. Baeyer entdeckten Körper untersucht, indem wir Dijodacetylen in ätherischer oder Ligroïnlösung erwärmten, und haben gefunden, dass er reines Tetrajodäthylen ist.

Er krystallisirt in grossen Prismen vom Schmp. 187° C. und ergab bei der Analyse:

Ber. Proc.: Jod 95.48.
Gef. » » 95.40, 95.57.

Homolka und Stolz[3]), welche das Tetrajodäthylen aus Acetylenkupfer mit (wohl überschüssigem) Jod darstellten, erhielten das-

[1]) Diese Berichte 18, 2276. [2]) Diese Berichte 29, 839, Fussnote 3.
[3]) Diese Berichte 18, 2283.

selbe nicht ganz rein, denn sie sagen, dass es unscharf bei 165° unter Zersetzung schmelze, während der reine Körper bei 187° unzerzetzt schmilzt.

Da wir bestimmt charakterisirte Nebenproducte bei der Reaction nicht aufgefunden hatten, so erschien diese Umsetzung sehr auffallend. Der Uebergang von C_2J_2 in C_2J_4 könnte sich nach der Gleichung vollziehen:

$$2\,C_2J_2 = C_2J_4 + C_2,$$

doch wurde beim Arbeiten in Lösungen keine Kohle erhalten. Um möglichst einfache Bedingungen zu schaffen, haben wir alle organischen Lösungsmittel ausgeschlossen. Es wurden je 2 g Dijodacetylen mit je 5 g Wasser in verschlossenen Röhren $^1/_2$ Std. im Wasserbade erwärmt. Beim Oeffnen der Röhren fand sich in dem Wasser eine schwarze, schlackenähnliche Masse, aus welcher durch Alkohol und Aether grosse Mengen von C_2J_4 isolirt werden konnten, während ein schwarzes, in allen Lösungsmitteln unlösliches Pulver zurückblieb. Dies wurde mit Wasser, Alkohol, Aether, schliesslich bei 100° mit Nitrobenzol extrahirt, zur Entfernung von noch festhaftendem Jod mit schwefliger Säure gewaschen und bei 125° getrocknet.

Das so erhaltene, zarte, sammetschwarze Pulver machte nun ganz den Eindruck fein vertheilter Kohle, und in der That glaubten wir es mit dieser zu thun zu haben, allein die Untersuchung ergab, dass der Körper noch Jod, Wasserstoff und Sauerstoff enthält, welche durch noch so oft wiederholtes Extrahiren nicht entfernt werden konnten.

Die Analyse des schwarzen Pulvers ergab:

C: 71.4, J: 16.5, H: 2.0, O: 10.1.

Eine einfache Gleichung für den Vorgang können wir daher nicht mit Sicherheit aufstellen, glauben aber, dass die oben gegebene Gleichung den wesentlichen Verlauf der Umsetzung richtig zum Ausdruck bringt, da ja ein Körper, welcher 71 pCt. Kohle und nur 16 pCt. Jod enthält, keine einfache Verbindung oder doch nur eine äusserst jodarme Kohlenstoffverbindung sein könnte.

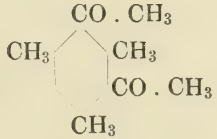
Heidelberg, Univ.-Laboratorium.

257. Victor Meyer: Ueber Diacetylmesitylen.

(Eingegangen am 11. Mai.)

Vor Kurzem gab ich eine Methode an, welche erlaubt, in die Durole glatt 2 Acetylgruppen einzuführen[1]).

Das gleiche Verfahren führt auch beim Mesitylen zu einem Diacetylderivat,

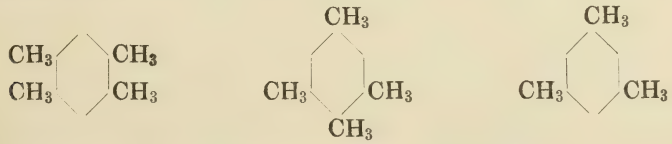


wie ich gemeinschaftlich mit Hrn. G. Pavia gefunden habe. Der neue Körper krystallisirt aus Ligroïn in weissen Prismen vom Schmp. 46° und siedet bei 310° C (corrig.). Aus 5 g Mesitylen erhält man 6 g des Diketons, welches sonach zu den leichtest darstellbaren Körpern gehört.

Eine gute Vorschrift ist die folgende: 5 g Mesitylen, 12½ g Acetylchlorid und 75 g Schwefelkohlenstoff werden langsam und unter Kühlung mit 30 g Chloraluminium versetzt, eine Stunde am Rückflusskühler gekocht; darauf wird der Schwefelkohlenstoff abdestillirt. Die zähe Masse wird vorsichtig mit Eis zersetzt, das abgeschiedene zähe Oel mit Aether extrahirt, der Aetherrückstand destillirt. Der Körper zeigt Neigung zur Ueberschmelzung und scheidet sich auch beim Umkrystallisiren gern ölig ab. Durch Kratzen oder durch Einimpfen eines Krystalles wird er zum Erstarren gebracht.

Dieselbe Substanz erhält man, wenn man Monoacetylmesitylen in gleicher Weise (mit dem sechsfachen Gewichte an Aluminiumchlorid u. s. w.) nochmals acetylirt.

Benzol und Toluol liefern unter gleichen Bedingungen keine analogen Körper, sondern nur die bekannten Monoketone. Es liegt daher nahe, zu vermuthen, dass die leichte Einführbarkeit zweier Acetylgruppen in die dazu befähigten Kohlenwasserstoffe mit der Constitution derselben zusammenhängt. Nun zeigen Durol, Isodurol und Mesitylen:



das Gemeinsame, dass die 2 Acetylgruppen bei ihnen nur zwischen 2 Methylgruppen treten können. Es ist daher wahrscheinlich,

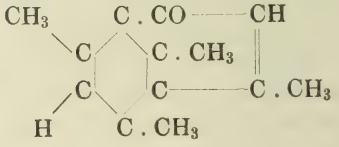
[1]) Diese Berichte 29, 847.

dass die Nachbarschaft der beiden Methylgruppen die Einführbarkeit des zweiten Acetyls bedingt. Um dies zu prüfen, müssen die verschiedenen methylirten Benzole in der bezeichneten Richtung untersucht werden, womit Hr. Pavia zur Zeit beschäftigt ist.

Uebrigens erscheint es nicht unmöglich, dass auch in Benzol und Toluol unter anderen als den bisher angewandten Bedingungen zwei Acetyle eingeführt werden können. Mir ist dies indessen bisher, trotz zahlreicher Versuche, nicht gelungen. Jedenfalls würde also bei ihnen die Erscheinung unvergleichlich schwerer eintreten wie beim Mesitylen und den beiden Durolen, bei welchen sie sich ebenso leicht wie die einfache Acetylirung vollzieht.

Das Diacetylmesitylen gehört zur Klasse der methylhaltigen 1.5-Diketone, welche nach den schönen Untersuchungen von Hagemann und Knoevenagel mit der grössten Leichtigkeit Wasser abspalten und C_6-Ringe erzeugen. Ich habe daher versucht, eine solche Wasserabspaltung auch bei dem neuen Körper herbeizuführen. Soweit meine Versuche bisher zu schliessen erlauben, tritt die Ringschliessung hier nicht oder jedenfalls bei weitem schwieriger ein, als bei den von Hagemann und Knoevenagel untersuchten Körpern.

Der aus Diacetomesitylen zu erwartende Körper würde die Formel haben:



er würde also, neben dem Benzolkern, noch einen zweiten sechsgliedrigen Ring enthalten, welcher sich doch mit besonderer Leichtigkeit zu bilden pflegt. Wenn hier ein solcher nicht oder nur sehr schwierig entsteht, so beruht dies wohl auf der grossen Starrheit, welche das Benzolmolekül im Gegensatz zu den aliphatischen offenen und geschlossenen Ketten auszeichnet.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

258. F. Kehrmann und M. Hertz: Ueber den Einfluss der Substituenten auf die Oximbildung der Chinone.

(Eingegangen am 13. Mai.)

Allgemeiner Theil.

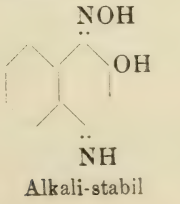
Die nachstehend beschriebenen Versuche sind in der Absicht ausgeführt worden, weitere Grundlagen für das Studium des Einflusses von substituirenden Hydroxyl- und Aminogruppen auf die Oximbildung der Chinone zu gewinnen, da es sich herausgestellt hat, dass die für die Oximirung derjenigen Chinone, welche in Bezug auf Salzbildung indifferente Substituenten enthalten, gültigen Gesetze[1]) nicht ohne Weiteres auf Oxy- und Aminochinone übertragen werden dürfen.

Während allerdings Körper vom Typus der Chloranilsäure bisher nicht oximirt werden konnten[2]), also sich der Regel entsprechend zu verhalten scheinen, werden Oxynaphtochinon und dessen Halogenderivate durch alkalisches Hydroxylamin glatt in Monoxime verwandelt[2]) und zwar wird in solchen Fällen immer das in *o*-Stellung zum Hydroxyl befindliche Chinon-Sauerstoffatom angegriffen[3]).

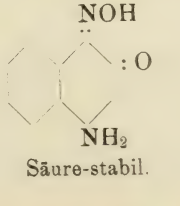
Wie die folgenden Versuche zeigen, verhält sich Oxynaphtochinonimid gegenüber alkalischem Hydroxylamin genau wie Oxynaphtochinon, d. h. es wird das in Ortho zum Hydroxyl stehende O durch N . OH ersetzt, während das mit Oxynaphtochinonimid isomere 2-Amino-1.4-naphtochinon unter übrigens gleichen Umständen das neben der Aminogruppe stehende Sauerstoffatom austauscht.

Das in alkalischer Lösung erhaltene Oxim des Oxynaphtochinonimids existirt nun merkwürdiger Weise in zwei verschiedenen Formen, einer roth gefärbten Alkali-stabilen und einer hellgelben Säure-stabilen Modification, welche nach Belieben in einander verwandelt werden können.

Offenbar handelt es sich dabei um eine durch Platzwechsel eines Wasserstoffatoms verursachte Isomerie, die durch die folgenden beiden Formeln wiedergegeben wird.



Alkali-stabil



Säure-stabil.

[1]) Diese Berichte **21**, 3315. Journ. prakt. Chem. [2] **40**, 257.

[2]) l. c. 262. [3]) Diese Berichte **28**, 352.

Dieses Oxim liefert durch Reduction ein bisher unbekanntes Diaminonaphtol, nämlich das 1.4-Diamino-2-naphtol, welches durch Oxydation in 2-Oxy-1.4-naphtochinondiimid übergeführt werden konnte. Letzteres verwandelt sich leicht unter Austausch der in 1 befindlichen NH-Gruppe gegen Sauerstoff in das gewöhnliche Oxynaphtochinonimid zurück.

Experimenteller Theil.

Oxim des Oxynaphtochinonimids.

Die Lösung von 1 Mol. Oxynaphtochinonimid in überschüssiger kalter verdünnter Natronlauge wird mit $1^1/_2$ Mol. Hydroxylaminchlorhydrat versetzt und nach Verlauf einer Viertelstunde mit verdünnter Essigsäure angesäuert. Die gelbbraune Lösung färbt sich gelblichroth, indem das Oxim theilweise in ziegelrothen Nädelchen auskrystallisirt. Erhitzt man vor dem Abfiltriren zum Sieden, so tritt anfangs Lösung ein; allein die Flüssigkeit färbt sich schnell hellgelb, und die gelbe Modification des Oxims scheidet sich selbst bei Siedehitze grösstentheils in kleinen Nädelchen aus. Dieselben wurden abgesaugt, ausgewaschen und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Man erhielt so seidenglänzende hellgelbe Nadeln, welche gegen 200° unter Zersetzung schmolzen und bei 110° getrocknet analysirt wurden.

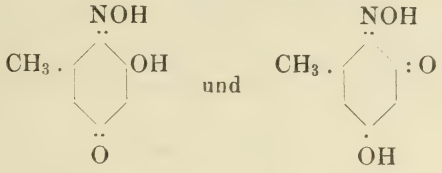
Analyse: Ber. für $C_{10}H_8N_2O_2$.
Procente: C 63.83, H 4.25, N 14.89.
Gef. » » 63.88, » 4.34, » 15.17.

Die gelben Nadeln lösen sich in kalter verdünnter Natronlauge nur sehr langsam, schneller beim Erwärmen zu einer reingelben Lösung. Auf Zusatz von Essigsäure wird diese ziegelroth und bei hinreichender Concentration erscheinen wieder die ziegelrothen Nadeln, welche im Gegensatz zu der gelben Form sich spielend leicht schon in kalter verdünnter Lauge auflösen. Erhitzt man dieselben mit Wasser zum Sieden, so tritt zunächst Auflösung mit rother Farbe ein, welche indessen rasch in Gelb umschlägt, indem sich die gelbe Form ausscheidet. Das weitere Studium dieser Erscheinung, welches bereits in Angriff genommen ist, wird ergeben müssen, ob die von vornherein naheliegende Annahme, dass hier ein Fall von Wasserstoffisomerie vorliegt, begründet ist.

Wie F. Henrich[1]) kürzlich mitgetheilt hat, existirt das Nitrosoorcin ebenfalls in einer gelben und einer rothen Modification. Nach meiner Meinung erklärt sich die Existenz derselben vorläufig wohl

[1]) Diese Berichte **29**, 989.

ebenfalls am einfachsten durch die Annahme einer Desmotropie entsprechend den beiden nachstehenden Formeln



Jedenfalls ist gewiss, dass die beiden beobachteten Fälle viel Analoges aufweisen und in dieselbe Klasse von Erscheinungen gehören. Gegen die ebenfalls mögliche Annahme von Stereoisomerie spricht die Verschiedenheit der physikalischen Eigenschaften beider Modificationen und im Falle des Oxynaphtochinonimidoxims ihre verschiedene Acidität.

1.4-Diamino-2-naphtol.

Erwärmt man das Oxim des Oxynaphtochinonimids in alkoholischer Suspension mit einem kleinen Ueberschuss von Zinnchlorür und ziemlich viel Salzsäure, so geht es unter Entfärbung in Lösung und die Flüssigkeit erstarrt bald zu einem dicken Brei farbloser Nadeln, deren Ausscheidung durch Zusatz von wässriger Salzsäure vervollständigt wird. Dieses Chlorhydrat wird zur Reinigung nochmals aus wässriger Lösung durch Salzsäure ausgeschieden und bildet dann prachtvolle zolllange farblose Nadeln, die sich bei längerem Aufbewahren oberflächlich violet färben. Die Stickstoffbestimmung des über Aetzkali constant getrockneten Salzes ergab ein auf die Formel $C_{10}H_{12}N_2OCl_2$ stimmendes Resultat.

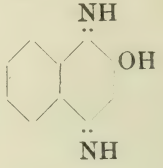
Ber. Procente: N 11.33.
Gef. » » 11.38.

Ein fernerer Beweis für die Constitution dieses Salzes ergiebt sich aus seinem Verhalten gegen Oxydationsmittel. Dasselbe lässt sich nur aus verdünnter Salzsäure ganz unverändert umkrystallisiren. Die Lösung in reinem Wasser färbt sich dagegen sehr rasch durch Oxydation violet. Versetzt man die wässrige Lösung mit Ammoncarbonat bis zur schwach alkalischen Reaction und leitet Luft durch, so erhält man schnell eine Ausscheidung gelbbrauner Nadeln. Da sich diese Substanz nicht umkrystallisiren lässt, ohne in Oxynaphtochinonimid überzugehen, wurde dieselbe zur Analyse aus ganz reinem Chlorhydrat dargestellt und nach dem Absaugen und Waschen mit Wasser über Kali bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{18}N_2O$.
Procente: C 69.77, H 4.65, N 16.28.
Gef. » » 69.79, » 4.72, » 15.80.

Nach dem Ergebniss der Analyse ist der Körper aus dem 1.4-Diamino-2-naphtol durch Verlust von 2 Wasserstoffatomen hervor-

gegangen. Erwärmt man denselben mit Zinnchlorür und Salzsäure, so wird das Diaminonaphtol zurückgebildet. In Alkohol löst er sich mit gelber Farbe; erhitzt man zum Sieden, so wird die Lösung roth, und lässt während des Erkaltens Oxynaphtochinonimid auskrystallisiren. Diesem Verhalten entsprechend muss der Körper als 2-Oxy-1.4-naphtochinondiimid



aufgefasst werden.

Seine Verschiedenheit von dem lange bekannten isomeren 2-Amino-1.4-naphtochinonimid, welches Martius und Griess[1]) sowie Graebe und Ludwig[2]) durch Oxydation des dem Martius-Gelb entsprechenden 2.4-Diamino-1-naphtols mittels Eisenchlorid erhalten haben, ergiebt sich ferner aus seinem Verhalten gegen verdünnte Salzsäure, welche ihn sofort unter Abspaltung von Ammoniak in Oxynaphtochinonimid verwandelt, während 2-Amino-1.4-naphtochinonimid mit Säuren bekanntlich recht beständige Salze liefert.

1.4-Diacetamino-2-naphtol.

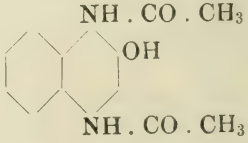
Erwärmt man das Chlorhydrat des Diamino-2-naphtols mit Essiganhydrid und Natriumacetat, so entsteht ein Diacetylderivat, welches nach dem Verdünnen der Reactionsmasse mit Wasser und theilweisem Abstumpfen der Essigsäure ausfällt und aus Eisessig in farblosen körnigen Krystallen erhalten wird, die bei 250—260° unter Zersetzung schmelzen. Es wurde bei 110° getrocknet analysirt.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{14}N_2O_3$.

Procente: C 65.12, H 5.42, N 10.85.

Gef. » » 65.00, » 5.55, » 10.69.

Da diese Substanz den Charakter eines Phenols besitzt und sich in verdünnter Natronlauge farblos löst, um durch verdünnte Säuren unverändert gefällt zu werden, so muss sie der folgenden Formel entsprechen.



Oxim des 2-Amino-1.4-naphtochinons.

Die alkoholische Suspension des Chinons wurde mit 2 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat und dann mit Natronlauge bis zur stark

[1]) Ann. d. Chem. 134, 371. [2]) Ann. d. Chem. 154, 318.

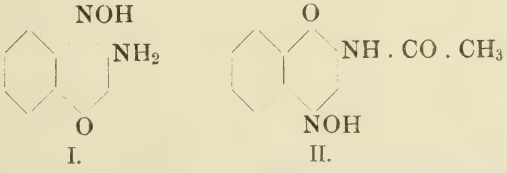
alkalischen Reaction versetzt. Nach Verlauf einer Stunde wurde die entstandene gelbbraune Lösung mit verdünnter Essigsäure angesäuert und die fast vollständig ausfallenden hellgelben Nadeln des Oxims einmal aus Alkohol umkrystallisirt. So wurden glänzende gelbe Nadeln erhalten, die sich zwischen 220° und 230° zersetzen und zur Analyse bei 110° getrocknet wurden.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_8N_2O_2$.

Procente: C 63.83, H 4.25, N 14.89.

Gef. » » 63.99, » 4.35, » 14.75.

Wie das Resultat der Reduction beweist, entspricht dieses Oxim der nachstehenden Formel I

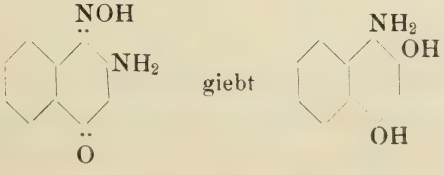


I. II.

d. h. es wird das zum Amino in *o*-Stellung befindliche Chinon-Sauerstoffatom des 2-Amino-1.4-naphtochinons oximirt. Wie früher[1]) nachgewiesen wurde, besitzt das durch Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat in saurer alkoholischer Lösung auf das Acetylderivat desselben Chinons erhaltene Oxim die Formel II. Dasselbe muss daher durch Entfernung des Acetyls in das zweite theoretisch mögliche Monoxim des 2-Amino-1.4-naphtochinons übergehen können, was versucht werden soll. Die

Reduction des 2-Amino-1.4-naphtochinonoxims

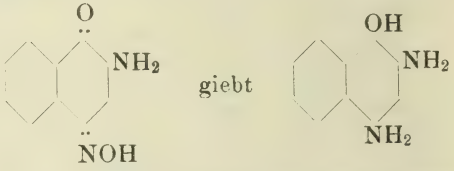
mit Zinnchlorür und Salzsäure in alkoholischer Lösung lieferte ein in farblosen Nadeln krystallisirendes Chlorhydrat, das sich durch sein Verhalten bei der Oxydation, sowie durch Schmelzpunkt und chemische Eigenschaften seines Triacetylderivates als identisch mit dem früher[2]) beschriebenen Chlorhydrat des 1-Amino-2.4-dioxynaphtalins erwiesen hat. Es wird also eigenthümlicher Weise bei Anwendung der erwähnten Reductionsmethode, gleichzeitig mit der Umwandlung der in 1 befindlichen Oximgruppe in Amino, die ursprüngliche, in 2 stehende Aminogruppe gegen Hydroxyl ausgetauscht, wie das folgende Schema zeigt.



[1]) Diese Berichte **27**, 3346. [2]) Diese Berichte 28, 351.

Fände dieser Austausch der in 2 befindlichen Aminogruppe gegen Hydroxyl nicht statt, so müsste das noch unbekannte 1.2-Diamino-4-naphtol erhalten werden, was bisher leider nicht gelungen ist.

Entspräche endlich das vorstehend beschriebene Oxim des 2-Amino-1.4-naphtochinons der zweiten theoretisch möglichen Formel, so wäre eine Verwandlung in 1-Amino-2.4-dioxynaphtalin ein Ding der Unmöglichkeit. Dieses zweite theoretisch mögliche Oxim kann durch Reduction nur in das lange bekannte 2.4-Diamino-1-naphtol übergehen, wie es übrigens schon früher[1]) für sein Acetylderivat bewiesen worden ist.



Die oben angenommene Formel für das in alkalischer Lösung gebildete Oxim ist demnach ebenfalls sicher bewiesen.

Die Versuche über Oximirung von Chinonen werden fortgesetzt und auf die Oxychinone der Benzolreihe ausgedehnt werden. Dabei ist beabsichtigt, auch die Oximirung der Oxychinone in saurer Lösung, worüber sich einige, zum Theil unrichtige Angaben in der Litteratur befinden, einem wiederholten Studium zu unterwerfen.

Genf, im Mai 1896. Universitäts-Laboratorium.

---

259. A. Luchmann: Beiträge zur Kenntniss der halogenisirten Amine der Fettreihe.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 13. Mai.)

Der Plan der vorliegenden Untersuchung, die auf Anregung des Hrn. Prof. S. Gabriel unternommen worden ist, war der, ausgehend von der α-Brombuttersäure zum α-Phenoxybutyronitril, $CH_3CH_2CH(OC_6H_5)CN$ und durch Reduction desselben mittels Alkohol und Natrium zu einem β-Phenoxybutylamin, $CH_3CH_2CH(OC_6H_5)CH_2NH_2$ und nach Einwirkung von Halogenwasserstoff auf letzteres zu einem β-Halogenbutylamin, $CH_3CH_2CHXCH_2NH_2$, zu gelangen. Das negative Ergebniss der Reductionsversuche, das bereits an anderer Stelle[2]) erwähnt wurde, scheint, wie das analoge Verhalten des α-Phenoxyacetonitrils wahr-

[1]) Diese Berichte 27, 3346.

[2]) S. Gabriel und Th. Posner, diese Berichte 27, 3510.

scheinlich macht, durch die α-Stellung der Phenoxylgruppe bedingt zu sein, zumal sich ein in β-Stellung äthoxylirtes Nitril, das längst bekannte Allylcyanidalkoholat, $CH_3CH(OC_2H_5)CH_2CN$, leicht zum γ-Aethoxybutylamin, $CH_3CH(OC_2H_5)CH_2CH_2NH_2$, reduciren liess.

1. Darstellung des α-Phenoxybutyronitrils.

12 g Natrium werden allmählich in 200 g Phenol bei 125° eingetragen und zu dem entstehenden Krystallbrei, noch ehe er ganz erstarrt, 100 g α-Brombuttersäureäthylester in einer Portion unter Umschütteln zugegeben. Sogleich beginnt unter beträchtlicher Temperaturerhöhung Bromnatrium sich in reichlicher Menge abzuscheiden. Man erhitzt dann zur völligen Beendigung der Reaction noch eine Stunde auf 130°, wobei auf genaueste Innehaltung der Temperatur zu achten ist.

Der entstandene α-Phenoxybuttersäureäthylester, $CH_3CH_2CH(OC_6H_5)CO_2C_2H_5$, wird mit Wasser und Natronlauge gewaschen, mit Aether aufgenommen und fractionirt, wobei er zwischen 250—251° unter einem Druck von 748 mm übergeht. Er besitzt einen schwach aromatischen Geruch, ist wasserklar, unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Aether. Bei 24.5° hat er das specifische Gewicht 1.0388. Ausbeute 68 g (= 65 pCt. d. Theorie).

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{16}O_3$.

Procente: C 69.23, H 7.69.

Gef. » » 68.87, » 7.83.

Die durch Verseifen des Esters mit alkoholischem Kali erhältliche α-Phenoxybuttersäure ist in vielem heissen Wasser löslich, fast unlöslich in kaltem; in den übrigen Lösungsmitteln ist sie schon in der Kälte leicht löslich, ein wenig schwerer nur in Ligroïn. Aus der gesättigten wässrigen Lösung krystallisirt sie bei nicht zu schnellem Erkalten in geruchlosen, farblosen, glasglänzenden, zolllangen Nadeln.

Sie erweicht bei 96° und schmilzt bei 99° und ist nicht unzersetzt destillirbar; beim Erhitzen auf 180° wird sie unter Abscheidung von Phenol zersetzt. Mit Wasserdämpfen ist sie in geringem Maasse flüchtig.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{12}O_3$.

Procente: C 66.67, H 6.67.

Gef. » » 66.66, » 6.79.

Isomer mit dieser Verbindung ist die von Lohmann[1]) durch Verseifung des γ-Phenoxypropylcyanids erhaltene γ-Phenoxybuttersäure, $C_6H_5O.CH_2CH_2CH_2COOH$, welche sich von der vorstehenden durch ihren bedeutend niedrigeren Schmelzpunkt (60°) und ihre völlige Unlöslichkeit in Wasser unterscheidet.

[1]) Diese Berichte **24**, 2641.

Das Ammoniumsalz der Säure ist in Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt aus der gesättigten wässrigen Lösung in feinen seideglänzenden Nädelchen.

Das Silbersalz fällt als weisser käsiger Niederschlag; es ist in heissem Wasser sehr leicht, in kaltem ein wenig schwerer löslich; es schmilzt nach vorangegangenem Sintern bei 202° unter Zersetzung; am Licht zersetzt es sich sehr bald unter Abscheidung von metallischem Silber.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{11}O_3Ag$.

Procente: Ag 37.63.

Gef. » » 37.68.

Das α-Phenoxybutyrylchlorid, $CH_3CH_2CH(OC_6H_5)COCl$, wie üblich bereitet, zersetzt sich augenblicklich mit Wasser und ist selbst im stark luftverdünnten Raum (20 mm) nicht unzersetzt destillirbar; es wurde daher nicht analysirt.

Aus dem Säurechlorid entsteht das α-Phenoxybutyramid, $CH_3CH_2CH(OC_6H_5)CONH_2$, durch verdünntes Ammoniak in fast quantitativer Ausbeute. Bei den Versuchen, das Amid direct aus dem Ester der Phenoxybuttersäure durch Einwirkung von Ammoniak zu gewinnen, wurden nur geringe Mengen erhalten.

Das Amid ist sehr leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln, nicht jedoch in Wasser; es krystallisirt aus viel heissem Wasser in langen farblosen Nadeln, die bei 111° schmelzen und sich schon bei 100° in geringem Maasse verflüchtigen.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{13}O_2N$.

Procente: C 67.04, H 7.26, N 7.82.

Gef. » » 66.98, » 7.58, » 7.65.

Erhitzt man das Amid mit Phosphorsäureanhydrid oder Phosphorpentasulfid, so werden nur harzige Producte erhalten, dagegen gewinnt man mittels des Phosphorpentachlorids in guter Ausbeute das entsprechende Nitril [1]). Der Versuch verläuft folgendermaassen:

10 g des gut getrockneten und gepulverten Säureamids werden im Destillirkolben, mit 12 g Phosphorpentachlorid gemischt, bis zum Aufhören der Entwicklung von Salzsäuregas und der Entfernung des gebildeten Phosphoroxychlorids erhitzt; dann wird abdestillirt und das zwischen 200—240° übergehende Oel aufgefangen. Der im Kolben verbleibende Rückstand besteht zum grössten Theile aus unangegriffenem Ausgangsmaterial, welches bei erneuter Behandlung mit Chlorphosphor eine weitere Menge von Nitril bildet. Das so er-

[1]) Die vielfach mit Erfolg benutzte Methode der Darstellung von Nitrilen durch Destillation der freien Säure mit Bleirhodanid konnte im vorliegenden Falle keine Anwendung finden, da die α-Phenoxybuttersäure nicht unzersetzt destillirbar ist.

haltene Destillat ist indessen noch nicht rein, sondern enthält noch etwas unverändert übergegangenes Säureamid gelöst. Es wird daher nochmals mit einer geringen Menge Phosphorpentachlorid erhitzt und jetzt destillirt fast reines α-Phenoxybutyronitril, $CH_3CH_2CH(OC_6H_5)CN$, über.

Dasselbe wird mit verdünnter Sodalösung von Phosphoroxychlorid befreit, mit Aether ausgezogen und fractionirt.

Es stellt eine farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit dar, die bei 228—230° unter einem Druck von 748 mm siedet. Ausbeute: ca. 5 g.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{11}ON$.

Procente: C 74.53, H 6.83, N 8.70.

Gef. » » 74.17, » 6.83, » 9.00.

Die Verbindung ist isomer mit γ-Phenoxybutyronitril[1]), $C_6H_5O.CH_2CH_2CH_2CN$, vom Siedepunkt 287—289° bei 765 mm und Schmp. 45—46°.

2. Reductionsversuch mit α-Phenoxybutyronitril.

Bei der Reduction des α-Phenoxybutyronitrils wurde die Bildung eines β-Phenoxybutylamins erwartet.

Zu dem Zweck wurden 3 g des Nitrils in 75 ccm absolutem Alkohol gelöst und 6 g Natriumscheiben in 3 Portionen hinzugegeben. Alsbald entwich in grossen Mengen Ammoniak, während selbst Spuren von Amin nicht isolirt werden konnten. Im Reactionsproduct fand sich reichlich α-Phenoxybuttersäure. Das Nitril ist also, ohne eine Reduction zu erleiden, durch das Natriumalkoholat einfach verseift worden.

Da sich nun, wie bekannt, in einzelnen Fällen, wo eine Reduction der Nitrile nicht gelang, die Thiamide der Reaction zugänglich erwiesen haben, so wurde zunächst das

α-Phenoxybutyrothiamid, $CH_3CH_2CH(OC_6H_5)CSNH_2$,

dargestellt durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in die ammoniakalisch-alkoholische Lösung des Nitrils.

Dabei bildet sich ein Krystallbrei, den man entweder 12 Stunden in der Kälte stehen lässt oder im Einschlussrohr eine Stunde auf 100° erhitzt; alsdann ist alles Nitril in Thiamid übergeführt.

Das Thiamid ist leicht löslich in Alkohol, unlöslich dagegen in Aether wie in kaltem Wasser. Es krystallisirt aus sehr vielem heissen Wasser in schönen glasglänzenden zolllangen Nadeln, die sich schon bei 100° ein wenig verflüchtigen und bei 127° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{13}OSN$.

Procente: C 61.54, H 6.67, S 16.41.

Gef. » » 61.27, » 6.76, » 16.54.

[1]) Diese Berichte **24**, 2640 und 3231.

Wurde das Thiamid der Reduction mit Alkohol und Natrium unterworfen, so zeigte sich der gleiche Verlauf wie bei dem Nitril; es wurde auch hier unter Abspaltung von Ammoniak die freie Säure zurückgebildet.

Im Gegensatz zu diesen erfolglosen Reductionsversuchen geht bei ähnlich gebauten Verbindungen, wie dem γ-Phenoxybutyronitril [1]), dem δ-Phenoxyvaleronitril [2]) etc. die Reduction mit Natrium und Alkohol in glatter Weise vor sich, und es war deshalb der hier beobachtete Misserfolg wohl nur dem Umstand zuzuschreiben, dass die Phenoxygruppe an demselben Kohlenstoffatom haftet, welches die zu reducirende Cyangruppe trägt.

Um diese Annahme zu prüfen, unterwarf ich die einfachste derartige Verbindung, das Phenoxyacetonitril [3]),

$$C_6H_5O . CH_2 . CN,$$

der gleichen Reaction.

3 g dieses Nitrils wurden in 100 ccm absolutem Alkohol gelöst und mit 8 g Natrium behandelt. In der That war auch in diesem Falle lediglich Ammoniak und α-Phenoxyessigsäure, aber kein Amin zu beobachten.

Hiernach scheint es zweifellos, dass die α-Stellung der Phenoxylgruppe eine Reduction des Nitrils zum primären Amin nicht gestattet.

3. Reduction des Allylcyanidalkoholats.

Da nun, wie bereits erwähnt, die entsprechenden γ- und δ-Verbindungen mit Leichtigkeit zu Aminen reducirt werden, so drängte sich die Frage auf, wie sich die in der β-Stellung substituirten Nitrile gegen nasc. Wasserstoff verhalten würden.

Um zu einem β-Phenoxynitril zu gelangen, erscheint es am bequemsten, eine β-Halogenfettsäure mit Natriumphenolat umzusetzen und die so gewonnene Phenoxysäure in das Nitril überzuführen. Wegen der grossen Neigung der β-Halogenfettsäuren, in ungesättigte Säuren überzugehen, missglückte jedoch die Darstellung einer solchen β-Phenoxyverbindung.

Als ich nämlich Phenolnatrium auf β-Jodpropionsäureester einwirken liess, resultirte fast ausschliesslich ein niedrigsiedendes (90—100°) durch Bromaufnahme sich als ungesättigt erweisendes Product, wahrscheinlich Acrylsäureester [4]) (Sdp. 101—102°).

Da ich nun keinen anderen Weg fand, β-Phenoxysäuren resp. deren Nitrile zu bereiten und auch in der Literatur keine Angaben

---

[1]) Gabriel, diese Berichte **24**, 3231.
[2]) Gabriel, diese Berichte **25**, 415 ff.
[3]) Pietro Giacosa, Journ. f. prakt. Chem. **19**, 396.
[4]) Ann. d. Chem. **167**, 248 und **221**, 80.

über solche Verbindungen vorliegen, so benutzte ich zu den folgenden Versuchen statt einer β-Phenoxyverbindung eine β-Aethoxyverbindung, nämlich das von Claus [1]) beschriebene Allylcyanidalkoholat $C_3H_5CN . C_2H_6O$, das nach den Angaben Pinner's [2]) ein β-Aethoxybutyronitril $CH_3CH(OC_2H_5)CH_2CN$ darstellt.

Dieser Körper, welcher zuerst aus Allyljodid und Cyankalium [3]) durch zehnstündiges Kochen der alkoholischen Lösung im Wasserbad gewonnen wurde, entsteht in besserer Ausbeute aus Allylchlorid nach den Angaben Pinner's [4]).

Die Reduction des Nitrils verläuft folgendermaassen:

Zu 15 g des Nitrils in 400 ccm absolutem Alkohol fügt man allmählich 30 g Natrium ($2^1/_2$ mal so viel, als der Reactionsgleichung entspricht). Ist alles Natrium gelöst, so wird durch den entstandenen Krystallbrei Wasserdampf geleitet, wobei zuerst der Alkohol und dann die neue Base übergeht, welche in titrirter Salzsäure (ca. 132 ccm normal) aufgefangen wird.

Aus dem Destillat wird zunächst der Alkohol verjagt und dann der Rückstand auf dem Wasserbade in einer Schale eingedampft wobei ein salzsaures Salz als eine äusserst hygroskopische Krystallmasse hinterbleibt. Hieraus wird durch starke Kalilauge die Base freigemacht und nach etwa zehnstündigem Trocknen mit festem Aetzkali fractionirt. 50 g des Nitrils geben etwa 30 g reines Amin.

Die freie Base,

γ-Aethoxybutylamin, $CH_3CH(OC_2H_5)CH_2CH_2NH_2$,

ist leicht flüchtig und bildet an der Luft, indem sie begierig Wasser anzieht, weisse Nebel. Sie siedet bei 145—146° unter 748 mm und hat bei 19° das specifische Gewicht 0.8468.

Analyse: Ber. für $C_6H_{15}ON$.

Procente: C 61.54, H 12.82, N 11.97.

Gef. » » 60.71, » 13.12, » 12.08.

Das Chloroplatinat, $(C_6H_{15}ON).H_2PtCl_6$, fällt aus alkoholischer Lösung als orangefarbiger Niederschlag und schmilzt bei 192° unter Zersetzung.

Analyse: Ber. für $(C_6H_{15}ON)_2.H_2PtCl_6$.

Procente: Pt 30.23.

Gef. » » 30.39.

Die gleiche Verbindung hat, wie durch die übereinstimmenden Eigenschaften und Schmelzpunkte der Salze und anderer Derivate

[1]) Ann. d. Chem. **131**, 58.

[2]) Vergl. diese Berichte **12**, 2053. Dass diese Constitutionsformel in der That zutreffend ist, wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit gezeigt werden

[3]) Claus, Ann. d. Chem. **131**, 58. [4]) Diese Berichte **12**, 2053.

nachgewiesen wurde, S. Bookman [1]) merkwürdiger Weise aus dem γ-Chlorbutyronitril, $ClCH_2CH_2CH_2CN$, statt des erwarteten δ-Aethoxybutylamins, durch Behandeln mit Natrium und Alkohol erhalten.

Die γ-Stellung der Aethoxylgruppe in dem vorliegenden Amin kann nicht ohne weiteres als erwiesen angesehen werden, da Pinner [2]) für seine Annahme, das Allylcyanidalkoholat sei ein β-Aethoxybutyronitril, $CH_3CH(OC_2H_5)CH_2CN$, Beweise nicht beibringt. Es blieb deshalb zunächst noch ungewiss, ob diese aus dem Allylchlorid, $\overset{(\gamma)}{CH_2}:\overset{(\beta)}{CH}.CH_2Cl$, bei seinem Uebergang in das Allylcyanid [3]), $\overset{(\beta)}{CH_3}.\overset{(\alpha)}{CH}:CH:CN$, unter Aufnahme von Alkohol entstehende Verbindung das Aethoxyl in α-, β- oder γ-Stellung enthält, und ob demnach durch Reduction derselben ein β-, γ- oder δ-Aethoxybutylamin entsteht.

Diese Frage liess sich mit Leichtigkeit entscheiden. Führt man das Aethoxybutylamin durch Einwirkung von Salzsäure in Chlorbutylamin über, so muss dieses, wenn es das Chloratom in der δ-Stellung enthält, durch Einwirkung von Alkali leicht in Pyrrolidin [4]) übergehen. Dies geschieht indessen nicht [5]); folglich liegt nicht δ-Chlor- und mithin auch nicht δ-Aethoxybutylamin vor.

Ferner ist vor Kurzem [6]) das β-Aethoxybutylamin aus dem Aethylchloräthyläther [7]), $C_2H_5CH(OC_2H_5)CH_2Cl$, durch Erhitzen mit Ammoniak erhalten worden, welches sich von dem vorliegenden als verschieden [8]) erweist, mithin ist auch die β-Stellung der Aethoxylgruppe ausgeschlossen, und das aus dem Allylcyanidalkoholat erhaltene Amin kann also nur ein

γ-Aethoxybutylamin, $CH_3CH(OC_2H_5)CH_2CH_2NH_2$,

darstellen. Hiernach wird auch die Annahme Pinner's bestätigt, dass das Allylcyanidalkoholat als β-Aethoxybutyronitril aufzufassen ist.

---

[1]) Diese Berichte 28, 3120. [2]) Pinner, diese Berichte 12, 2053.
[3]) Kekulé, diese Berichte 6, 386. Lippmann, Wiener Monatshefte 12, 402. Schindler, ebenda 12, 413.
[4]) Gabriel, diese Berichte 24, 3234.
[5]) Siehe unten.
[6]) Bookman, diese Berichte 28, 3111.
[7]) Lieben, Ann. d. Chem. 146, 188.
[8])

β-Aethoxybutylamin:	γ-Aethoxybutylamin:
Sdp. 140°.	145—146°
Pikrat, Schmp. 142°. schwer löslich.	kein krystall. Pikrat.
Chloroplatinat sehr leicht löslich	schwer löslich, Schmp. 192°.
Phenylthioharnstoff Schmp. 94°.	91.5°.

4. Phenylsenföl und γ-Aethoxybutylamin vereinigen sich zu s-γ-Aethoxybutylphenylthioharnstoff,

$$C_6H_5NH.CS.NH(CH_2)_2CH(OC_2H_5)CH_3.$$

Aus absolutem Alkohol krystallisirt er in grossen farblosen Nadeln, welche bei 91.5° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{20}ON_2S$.
Procente: C 61.90, H 7.94, N 12.70.
Gef. » » 61.54, » 8.06, » 12.99.

Mit Methyl-, Aethyl- wie Allylsenföl konnten krystallisirte Producte nicht erhalten werden.

5. Einwirkung von Salzsäure auf γ-Aethoxybutylamin.

γ-Aethoxybutylamin (4 g) wird in das etwa vierfache Volumen (20 ccm) rauchender Salzsäure (d = 1.19) unter Kühlung vorsichtig eingetropft und im Einschlussrohr während 2 Stunden auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten des Rohres schwimmt auf der Säure eine Schicht von Chloräthyl. Der Rohrinhalt wird von geringen Mengen ausgeschiedenen Harzes abfiltrirt und dann auf dem Wasserbade unter wiederholtem Aufnehmen mit Wasser zur Trockne gebracht. Das entstandene salzsaure γ-Chlorbutylamin,

$$CH_3CHClCH_2CH_2NH_2, HCl$$

stellt eine schwach braun gefärbte, äusserst hygroskopische Krystallmasse (ca. 4 g) dar, die an der Luft in kürzester Zeit zerfliesst.

Das freie γ-Chlorbutylamin, welches daraus durch Kalilauge entsteht, ist ein mit Wasserdampf nur sehr schwer flüchtiges Oel von starkem, charakteristischem Amingeruch, das von Benzol aufgenommen werden kann.

Seine Zusammensetzung wurde durch die Analyse des Chloroplatinats und des Pikrats ermittelt.

Das *Chloroplatinat* $(C_4H_8Cl.NH_2)_2H_2PtCl_6$ wird erhalten, wenn man 2 g des rohen salzsauren Salzes in sehr wenig Wasser mit 3 g Platinchlorid in concentrirter Lösung zusammenbringt; es krystallisirt aus wenig heissem Wasser in goldgelben Blättchen, ist leicht löslich auch in Alkohol, unlöslich in Aether und schmilzt bei 212° unter Zersetzung.

Analyse: Ber. für $(C_4H_{10}NCl)_2H_2PtCl_6$.
Procente: C 15.38, H 3.53, N 4.49, Cl 31.16.
Gef. » » 15.40, » 3.84, » 4.62, » 31.41.

Das *Pikrat* $(C_4H_8Cl.NH_2)C_6H_3N_3O_7$ ist aus dem rohen chlorwasserstoffsauren Salz des Amins nicht rein zu gewinnen. Zu seiner Darstellung wird das salzsaure Salz zunächst in das Chloroplatinat übergeführt und dieses nach dem Umkrystallisiren bei Gegenwart von Salzsäure in der Wärme durch Schwefelwasserstoffgas zer-

setzt. Beim Eindampfen der filtrirten Lösung scheidet sich dann das reine Chlorhydrat als farblose Krystallkruste ab, aus welchem durch $^1/_{10}$ normales wässriges Natriumpikrat das Pikrat ausfällt. Dies ist in Wasser wie in Alkohol leicht löslich und krystallisirt aus ersterem in gelben rhombischen Täfelchen; es sintert bei 144° und schmilzt bei 146.5° zu einer klaren Flüssigkeit, die sich erst gegen 200° unter Gasentwicklung zersetzt.

Analyse: Ber. für $(C_4H_{10}NCl)C_6H_3N_3O_7$.
Procente: N 16.64, Cl 10.55.
Gef. » » 16.90, » 10.70.

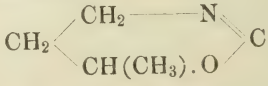
6. Einwirkung von Benzoylchlorid auf γ-Chlorbutylamin.

Man übergiesst 2 g des rohen γ-Chlorbutylaminchlorhydrats mit 65 ccm $^1/_5$ normaler Natronlauge und setzt hierzu wenig mehr als 2 g Benzoylchlorid. Die Mischung wird stark durchgeschüttelt, abermals mit 65 ccm Natronlauge und schliesslich unter beständigem starken Schütteln mit noch soviel Natronlauge versetzt, bis die alkalische Reaction nach dem Schütteln bestehen bleibt. Es bildet sich hierbei zunächst das γ-Chlorbutylbenzamid,

$$CH_3CHClCH_2CH_2NHCOC_6H_5,$$

ein dickes Oel, welches nur bei starker Abkühlung in einer Kältemischung erstarrt, beim Entfernen aus derselben jedoch sofort wieder zerfliesst. Durch das Ganze wird nun Wasserdampf geblasen und das übergehende Oel in vorgelegtem Wasser aufgefangen. Man treibt so lange über, bis eine Probe des Destillates nach dem Ansäuern mit Salzsäure auf Zusatz von wässriger Pikrinsäurelösung keine Fällung mehr giebt. Das übergehende Oel ist in Wasser, Alkohol und Aether ziemlich leicht löslich und besitzt den charakteristischen Geruch und Geschmack der Oxazoline.

Nach der Analyse des Pikrats und gemäss seiner Entstehung aus dem γ-Chlorbutylbenzamid ist es aufzufassen als ein μ-β-Phenylmethylpentoxazolin[1])



Das *Pikrat* $(C_{11}H_{13}ON)C_6H_3N_3O_7$ fällt aus, wenn man das Destillat der Base nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit überschüssiger wässriger 1procentiger Pikrinsäurelösung versetzt.

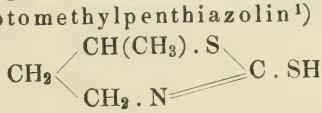
Es bildet feine gelbe Nadeln: sie sind schwer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether; sie erweichen bei 141° und schmelzen bei 146—148° zu einer klaren Flüssigkeit, welche erst bei 220° sich zu zersetzen beginnt.

[1]) Diese Berichte 24, 2439 und 24, 3213 ff.

Analyse: Ber. für $(C_{11}H_{13}ON)$ $C_6H_3N_3O_7$.
Procente: C 50.49, H 3.96, N 13.86.
Gef. » » 50.38, » 4.48, » 13.63.

7. Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf γ-Chlorbutylamin.

Durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf γ-Chlorbutylamin entsteht μ-β-Mercaptomethylpenthiazolin[1])



9 g γ-Chlorbutylaminchlorhydrat werden in einer Stöpselflasche in wenig Wasser gelöst, mit 36 ccm 3.5fach normaler Natronlauge (2 Mol.) übergossen und mit 4.8 g Schwefelkohlenstoff vorsichtig unter Kühlung versetzt und dann stark durchgeschüttelt. Die ausgeschiedenen schmutziggelben Flocken werden abfiltrirt und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Beim Erkalten scheiden sich prachtvolle lange, federförmig vereinigte Nadeln (5.8 g) ab, welche sich leicht in Alkohol, Chloroform, Benzol und in fixen Alkalien, schwerer in Aether und in heissem Wasser, nicht in Säuren lösen. Sie erweichen bei 128° und schmelzen bei 131°.

Analyse: Ber. für $C_5H_9NS_2$.
Procente: C 40.82, H 6.12, N 9.52, S 43.54.
Gef. » » 40.48, » 6.31, » 9.57, » 43.98.

Der Aethyläther dieser Verbindung, das Aethylmercaptomethylpenthiazolin, $C_5H_8NS.SC_2H_5$ bildet sich nach der Vorschrift von Gabriel[2]) durch Einwirkung von Aethyljodid auf eine alkalische Lösung des Penthiazolins. Derselbe stellt eine farblose, wasserhelle Flüssigkeit von üblem mercaptanartigem Geruch dar, welche bei 256° und einem Druck von 754 mm unter geringer Zersetzung siedet und sich leicht in Säuren löst.

Analyse: Ber. für $C_7H_{13}NS_2$.
Procente: C 48.00, H 7.43, N 8.00.
Gef. » » 47.51, » 7.49, » 8.57.

Das *Chloroplatinat* $(C_7H_{13}NS_2)_2H_2PtCl_6$ krystallisirt aus warmem Wasser in vierseitigen rhombischen Täfelchen, die, in kaltem Wasser unlöslich, sich in Alkohol ziemlich leicht lösen; es schmilzt bei 151° unter Zersetzung.

Analyse: Ber. für $(C_7H_{13}NS_2)_2H_2PtCl_6$.
Procente: Pt 25.61.
Gef. » » 25.21.

Das Pikrat, ebenso das Bichromat, bilden Oele, welche selbst nach längerem Stehen in der Kälte nicht erstarren.

---

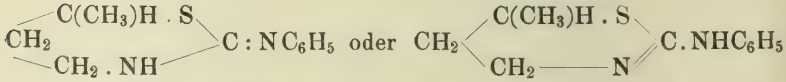
[1]) Diese Berichte **22**, 1152 und **23**, 91 ff.
[2]) Diese Berichte **22**, 1153.

8. Einwirkung von Phenylsenföl und Allylsenföl auf γ-Chlorbutylamin.

γ-Chlorbutylamin reagirt mit Phenylsenföl unter Bildung von *n*-Phenylbutylenpseudothioharnstoff[1]).

Aus 2 g γ-Chlorbutylaminchlorhydrat wird durch Zusatz von etwa 10 ccm starker Kalilauge die freie Base abgeschieden und mit Benzol ausgeschüttelt. Zu der benzolischen Lösung fügt man unter Kühlung 1.9 g Phenylsenföl und schüttelt gut durch. Das Benzol wird dann auf dem Wasserbade verjagt, das Reactionsproduct, ein dicker Syrup, in viel heissem Wasser gelöst und noch heiss von einigen ungelösten Oeltropfen abfiltrirt. Das Filtrat dampft man auf dem Wasserbade bis auf ein geringes Volumen ein und scheidet mit Kalilauge die Base aus. Wenn diese nach einigem Stehen fest geworden, wird sie in halbverdünntem Alkohol gelöst. Nach dem Erkalten krystallisiren lange Nadeln, die bei 104° erweichen und bei 106.5° zu einer klaren Flüssigkeit schmelzen. Die Krystalle sind leicht löslich in Alkohol und Aether wie in Säuren, unlöslich dagegen in Wasser und bestehen aus

n-Phenylbutylen-ψ-thioharnstoff



oder

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{14}N_2S$.

Procente: C 64.08, H 6.80, N 13.59, S 15.53.

Gef. » » 63.74, » 6.88, » 13.91, » 15.41.

Das *Pikrat* $(C_{11}H_{14}N_2S)C_6H_3N_3O_7$ krystallisirt aus viel heissem Wasser in gelben Nadeln, welche bei 158° erweichen und bei 163° bis 164° zu einer klaren Flüssigkeit schmelzen, die sich erst bei 230° zu zersetzen beginnt.

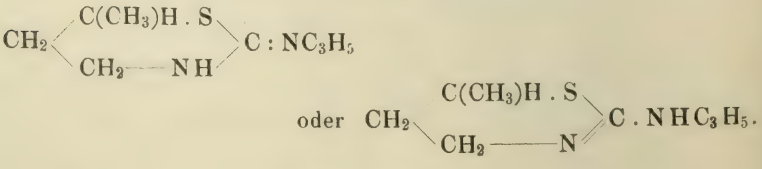
Analyse: Ber. für $(C_{11}H_{14}N_2S)C_6H_3N_3O_7$.

Procente: C 46.90, H 3.91.

Gef. » » 46.67, » 4.17.

Allylsenföl (1.4 g) und γ-Chlorbutylamin (aus 2 g Chlorhydrat) geben salzsauren

n-Allylbutylen-ψ-thioharnstoff



[1]) Vergl. Gabriel, Diese Berichte 22, 1149.

Die freie Base ist ein dickes, selbst nach längerem Stehen in der Kälte nicht erstarrendes Oel, dessen Zusammensetzung durch die Analyse des Pikrates $(C_8H_{14}N_2S)C_6H_3N_3O_7$ ermittelt wurde; das Salz fällt aus wässriger Lösung als eine anfangs schmierige Masse; sie erstarrt aber nach kurzem Stehen zu einer festen gelben Kruste, die aus viel heissem Wasser in langen gelben Nadeln krystallisirt; diese erweichen bei 119° und schmelzen bei 121—122° zu einer klaren Flüssigkeit, welche sich erst gegen 220° zu zersetzen beginnt.

Analyse: Ber. für $(C_8H_4N_2S)C_6H_3N_3O_7$.
Procente: C 42.11, H 4.26, N 17.54, S 8.02.
Gef. » » 42.21, » 4.55, » 17.54, » 8 27.

9. Einwirkung von alkoholischem Kali auf γ-Chlorbutylamin[1]).

Bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf γ-Chlorbutylamin entsteht ein

Isocrotylamin, $(CH_2:CHCH_2CH_2NH_2?)$.

2 g des Chlorhydrates werden im Einschlussrohr mit einem Ueberschuss von alkoholischem Kali (10 ccm 5.4 fach normal) übergossen und während fünf Stunden auf 180° erhitzt. Bei Anwendung niederer Temperaturen ist die Umsetzung stets unvollkommen.

Hierbei zeigte sich der Uebelstand, dass die Glasröhren meist schon nach 2—3stündiger Einwirkung zerplatzten. Es wurde deshalb das geschlossene Rohr in ein weiteres eisernes Rohr gebracht, welches etwa zum fünften Theile mit Wasser beschickt war und mittels Schraubenverschlusses und Bleidichtung einen hermetischen Abschluss gestattete. Wird dieses eiserne Rohr in siedendem Anilin erhitzt, so übt der im Innern dieses Rohres befindliche gespannte Wasserdampf einen Druck auf das Glasrohr aus, welcher dem in diesem vorhandenen Druck entgegen wirkt. Unter diesen Umständen haben die Röhren die Operation stets ausgehalten.

Nach dem Erkalten des Rohres wird eine Probe des Inhalts mit Dampf abgeblasen und das Destillat mit wässriger Oxalsäurelösung neutralisirt; das eingedampfte Oxalat darf keine Halogenreaction mehr zeigen; andernfalls wird das Rohr von Neuem erhitzt. Ist alles Halogen abgespalten, so wird der Rohrinhalt so lange mit Wasserdampf destillirt, als alkalische Flüssigkeit übergeht, das Destillat in vorgelegtem Wasser aufgefangen und mit Oxalsäurelösung neutralisirt. Das sehr leicht lösliche oxalsaure Salz wird auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft, aus demselben die Base mit starker Kalilauge freigemacht und nach zwölfstündigem Trocknen mit geschmolzenem Aetzkali fractionirt. Das so erhaltene Product ist nicht einheitlich;

[1]) Vergl. Hirsch, diese Berichte 23, 964.

es wurde nur die zwischen 80—90° übergehende Hauptfraction zu den weiteren Versuchen benutzt.

Die freie Base ist sehr leicht flüchtig, raucht an der Luft und besitzt einen stark basischen, an Allylamin erinnernden Geruch. Das chlorwasserstoffsaure Salz erweist sich durch die Fähigkeit, Brom zu addiren, als ungesättigt und scheint beim Eindampfen mit starker Salzsäure in γ-Chlorbutylamin zurückgeführt zu werden, wenigstens entsteht aus der eingedampften Masse durch Platinchlorid ein Platinsalz, welches den Schmelzpunkt (212°) des γ-Chlorbutylaminchloroplatinats zeigt.

Leider war die Ausbeute an Amin so gering, dass an eine eingehendere Untersuchung nicht zu denken war.

Die Zusammensetzung der Base wurde aber durch die Analyse des Platinsalzes und des durch Einwirkung von Phenylsenföl entstehenden Thioharnstoffs festgestellt.

Das Chloroplatinat, $(C_4H_7 . NH_2)_2H_2PtCl_6$ ist in heissem Wasser leicht löslich, schwerer löslich in kaltem Wasser und in Alkohol, unlöslich in Aether. Aus der gesättigten wässrigen Lösung krystallisirt es in goldgelben Blättchen, die bei 204° schmelzen und unter dem Mikroskop als schön ausgebildete sechsseitige Tafeln und zugespitzte sechsseitige Prismen erscheinen.

Analyse des bei 100° getrockneten Salzes:

Ber. für $(C_4H_9N)_2H_2PtCl_6$.

Procente: C 17.41, H 3.63, Pt 35.27.

Gef. » » 17.41, » 4.29, » 35.42.

Den Thioharnstoff (Phenyl-isocrotyl[?]-thioharnstoff), $C_6H_5NH . CS . NHC_4H_7$ bereitet man wie folgt:

1 g des oxalsauren Salzes des Amins wird in wenig Wasser gelöst, mit etwa 10 ccm wässriger Kalilauge übergossen und die abgeschiedene freie Base mit Benzol ausgeschüttelt. Zu der benzolischen Lösung setzt man unter Kühlung 0.91 g Phenylsenföl und verjagt das Benzol auf dem Wasserbade. Hierbei hinterbleibt ein dicker Syrup, der nach kurzem Stehen zu einer in Wasser völlig unlöslichen, in Alkohol dagegen sehr leicht löslichen, weissen Krystallmasse erstarrt. Aus 50 procentigem Alkohol krystallisirt dieselbe in feinen Nädelchen, die bei 94° erweichen und unscharf bei etwa 97° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{14}N_2S$.

Procente: C 64.08, H 6.80, N 13.60.

Gef. » » 64.48, » 7.30, » 14.04.

Hiernach ist es wahrscheinlich, dass die aus γ-Chlorbutylamin erhaltene Base die Formel $C_4H_7NH_2$ besitzt.

Der Theorie nach wird der aus dem γ-Chlorbutylamin durch Abspaltung von Chlorwasserstoff hervorgehenden Base eine der beiden folgenden Formeln zukommen:

I. Crotylamin, $CH_3 . CH : CH . CH_2 . NH_2$ oder II. Isocrotylamin, $CH_2 : CH . CH_2 . CH_2 . NH_2$.

Nun ist in jüngster Zeit von Schindler[1]) das Crotylamin der Form I beschrieben worden, jedoch nur wenig eingehend. Schindler giebt als einzige Charakteristika seines aus dem Crotonaldoxim durch Reduction mit Natriumamalgam und Eisessig erhaltenen Körpers den von ihm selbst als unsicher bezeichneten Siedepunkt von 81—85° und den Schmelzpunkt des in sechsseitigen mikroskopischen Täfelchen krystallisirenden Platinsalzes zu 193° an. Wie oben angegeben, siedet das aus dem γ-Chlorbutylamin erhaltene Crotylamin ungefähr bei der gleichen Temperatur (80—90°) und giebt ebenfalls ein in sechsseitigen Tafeln krystallisirendes Chloroplatinat, dessen Schmelzpunkt indessen zu 204° gefunden worden ist. Will man aus dieser immerhin geringen Schmelzpunktsdifferenz, die zumal bei Platinsalzen, welche beim Schmelzen zerfallen, eventuell auf verschiedene Art des Erhitzens zurückgeführt werden kann, die Verschiedenheit der Basen folgern, so muss die von mir bereitete Verbindung Isocrotylamin, $CH_2 : CH . CH_2 . NH_2$ sein. Indessen erscheinen die Vergleichungspunkte beider Amine doch zu gering, um ein sicheres Urtheil abgeben zu können. Die genaue Constitution der vorliegenden Verbindung muss daher vorläufig noch dahingestellt bleiben.

Die von Bookman[2]) aus β-Chlorbutylamin durch Abspaltung von Chlorwasserstoff erhaltene Base scheint mit dem von Schindler beschriebenen Crotylamin identisch zu sein.

Ein drittes Crotylamin ist schon seit längerer Zeit bekannt und wurde von Hofmann[3]) aus Isobutylenbromid durch Erhitzem mit alkoholischem Ammoniak auf 100° erhalten. Entsprechend seiner Darstellungsweise muss dasselbe eine verzweigte Kohlenstoffkette haben und kann daher mit keinem der beiden vorgenannten Amine identisch sein.

---

[1]) Wiener Monatshefte **12**, 410—418; vergl. auch Haubner, ebenda S. 450 ff.

[2]) Diese Berichte **28**, 3114. [3]) Diese Berichte **7**, 515 und **12**, 992.

260. Otto Bromberg: Zur Kenntniss der Phtalazinderivate.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 13. Mai.)

Im Anschluss an die Arbeiten von S. Gabriel und A. Neumann[1]) habe ich, von Hrn. Prof. Gabriel veranlasst, einige weitere Abkömmlinge des Phtalazins, Phtalazons und Isoindols dargestellt, welche im Folgenden kurz beschrieben werden.

1-Benzylphtalazon, $C_6H_4 \begin{cases} C(C_7H_7) \\ CO \end{cases} N_2H.$

Zur Bereitung dieser Verbindung braucht man nicht erst, wie früher[2]) geschehen, das Benzalphtalid in Desoxybenzoïncarbonsäure überzuführen, sondern kann es bequemer direct mit Hydrazin umsetzen. Man erwärmt Benzalphtalid mit einigen Cubikcentimetern Alkohol und einem geringen Ueberschuss von wässrigem Hydrazin im Rohr 2 Stunden lang auf 100°, worauf sich aus der klaren Flüssigkeit schon in der Wärme lange strahlige Krystalle von Benzylphtalazon abscheiden, die beim Erkalten das ganze Rohr erfüllen. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Durch Methylirung verwandelt sich der Körper in

1,3-Benzylmethylphtalazon, $C_6H_4 \begin{cases} C(C_7H_7) \\ CO \end{cases} N_2CH_3.$

2.4 g Benzylphtalazon werden in verd. Natronlauge und 10 ccm Holzgeist gelöst und dann mit überschüssigem Jodmethyl versetzt. Es tritt sofort heftige Reaction ein, und die Mischung erstarrt zu einem Krystallbrei, der in Wasser und in Salzsäure unlöslich ist. Durch Umkrystallisiren aus Methyl- oder Aethylalkohol erhält man das Methylproduct in glänzenden Krystallen vom Schmp. 148°.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{14}N_2O$.

Procente:	C 76.80,	H 5.60,	N 11.20.
Gef. »	» 76.56,	» 5.51,	» 11.17.

1,3-Benzyläthylphtalazon.

2.4 g Benzylphtalazon werden in 1 Mol. Natronlauge und 5 ccm Alkohol gelöst, mit 2 Mol. Jodäthyl versetzt und $^3/_4$ Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt. Der nach dem Verjagen des Alkohols bleibende Rückstand liefert nach dem Auswaschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Holzgeist weisse Krystalle, die sich beim Stehen an der Luft gelblich färben, bei 106° schmelzen und in Salzsäure unlöslich sind.

[1]) Diese Berichte 26, 521 u. 705. [2]) Diese Berichte 26, 713.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{16}ON_2$.
Procente: C 77.27, H 6.06, N 10.60.
Gef. » » 76.90, » 6.34, » 10.65.

1-Benzylphtalimidin, $C_6H_4\begin{cases}CH(C_7H_7)\\CO\end{cases}NH$.

Die Reduction des 1-Methylphtalazons mit Zink und Salzsäure hat zum 1-Methylphtalimidin[1]) geführt. Verlief die Reaction in der Benzylreihe analog, so war das bereits auf anderem Wege erhaltene Benzylphtalimidin[2]) zu erwarten.

Der Versuch verlief wie folgt:

1.2 g Benzylphtalazon werden in 20 ccm Eisessig gelöst, dann 20 ccm Salzsäure (d = 1.19) und Zinkschnitzel zugegeben. Nach beendeter Reduction wird durch Natronlauge ein rothes Oel abgeschieden, das sich ausäthern lässt und nach dem Verjagen des Aethers zu sternförmig gruppirten Krystallnadeln erstarrt. Die Krystalle sind in Alkohol, Benzol, Eisessig leicht löslich, geben beim Erwärmen mit Phosphoroxychlorid eine carminrothe Lösung und schmelzen nach dem Umkrystallisiren aus abs. Alkohol bei 137°. Aus ihrer Lösung in starker Salzsäure werden sie durch Wasser wieder ausgefällt. Die Base ist demnach, wie erwartet wurde, identisch mit dem durch Reduction des Benzalphtalimidins mit Jodwasserstoffsäure erhaltenen 1-Benzylphtalimidin.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{13}NO$.
Procente: C 80.72, H 5.83, N 6.28.
Gef. » » 80.41, » 5.96, » 6.24.

1,4-Benzyläthoxyphtalazin, $C_6H_4\begin{cases}C(C_7H_7)\\C(OC_2H_5)\end{cases}N_2$.

Die leichte Austauschbarkeit des Halogens, welche Methyl- und Aethylchlorphtalazin zeigen, ist auch dem Benzylchlorphtalazin eigen, wie aus Folgendem ersichtlich.

1.3 g Benzylchlorphtalazin[3]) werden in 20 ccm Alkohol gelöst, mit Natriumäthylat versetzt und ½ Stunde am Rückflusskühler gekocht. Den Alkohol verjagt man und nimmt das Oel mit Aether auf. Beim Verdampfen desselben bleiben Krystalle zurück, die sich in fast allen Lösungsmitteln leicht lösen, von siedendem Wasser dagegen sehr schwer, von Ligroïn garnicht gelöst werden. Aus sehr wenig Alkohol schiesst die Verbindung in Krystallen vom Schmp. 84—86° an, die in Salzsäure schwer löslich sind.

---

[1]) S. Gabriel und A. Neumann, diese Berichte 26, 706.
[2]) S. Gabriel, diese Berichte 18, 1262; 20, 2864.
[3]) Diese Berichte 26, 713.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{16}N_2O$.
Procente: C 77.27, H 6.06, N 10.61.
Gef. » » 77.19, » 6.21, » 10.52.

Analog dieser Aethoxyverbindung gewinnt man das

1,4-Benzylphenoxyphtalazin, $C_6H_4\begin{cases}C(C_7H_7)\\C(OC_6H_5)\end{cases}N_2$.

0.23 g Natrium werden in 3 g Phenol gelöst, in die Lösung 2.5 g Benzylchlorphtalazin eingetragen und das Gemisch 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und dann mit Natronlauge versetzt. Dabei scheidet sich eine feste Masse aus, die man einige Male aus Alkohol, dann aus Essigester umkrystallisirt. Die würfelähnlichen Krystalle schmelzen bei 155° und geben mit starker Salzsäure eine Lösung, welche mit Platinchlorid eine Fällung liefert.

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{16}ON_2$.
Procente: C 80.77, H 5.13.
Gef. » » 80.76, » 5.22.

Versuche, durch Reduction des Benzylchlorphtalazins mit Jodwasserstoffsäure resp. mit Zink und Salzsäure zum 1-Benzylisoindol resp. 1-Benzyldihydroisoindol zu gelangen, in ähnlicher Weise, wie Gabriel aus dem Chlorphtalazin das Dihydroisoindol[1]) und aus dem 1,4-Methylchlorphtalazin das 1-Methylisoindol und 1-Methyldihydroisoindol[2]) gewonnen hat, führten zu keinem Resultat.

Es schien mir nun von Interesse, zu prüfen, ob Alkylderivate sich in ihrem Verhalten dem schon früher untersuchten Methylchlorphtalazin an die Seite stellen würden.

Für diese Versuche wählte ich die höheren Homologen, die Propyl- und Butylverbindungen, und benutzte zu deren Gewinnung das Propyliden- und Butylidenphtalid, deren Darstellung im Folgenden beschrieben wird und einem Verfahren nachgebildet ist, welches Daube[3]) zur Gewinnung des Aethylidenphtalids ausgearbeitet hat.

Propylidenphtalid, $C_6H_4\begin{cases}C:CH.C_2H_5\\CO\end{cases}O$.

Man erhitzt 100 g Phtalsäureanhydrid mit 100 g Buttersäureanhydrid und 100 g buttersaurem Natrium 8 Stunden im Oelbade auf 175°. Das erkaltete feste Reactionsproduct wird mit warmem Wasser durchgeschüttelt, nach dem Erkalten mit Ammoniak unter Kühlung neutralisirt und die trübe Lösung, in der ein braunes Oel

[1]) Diese Berichte 26, 526. [2]) Diese Berichte 26, 710.
[3]) Vergl. die demnächst erscheinende Abhandlung.

fein vertheilt ist, ca. 20 Stunden mit Wasserdampf destillirt. Die Destillate äthert man aus und trocknet die Auszüge. Beim Verdampfen des Aethers bleibt ein dickflüssiges, hellgelbes Oel, dessen Menge im besten Falle 45 g = 41 pCt. der Theorie betrug. Das Oel erstarrt in einer Kältemischung zu feinen weissen Nadeln, die sich aber bei gewöhnlicher Temperatur wieder verflüssigen. Es siedet unzersetzt unter 12 mm Druck bei 169—170°.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{10}O_2$.
Procente: C 75.76, H 5.75.
Gef. » » 75.14, » 5.98.

Butyrophenon-*o*-carbonsäure, $C_6H_4<\begin{matrix}CO\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,CH_3\\COOH\end{matrix}$.

Propylidenphtalid wird in mässig conc. Kalilauge in der Hitze gelöst; aus der erkalteten Lösung scheidet Salzsäure die genannte Säure als Oel aus, das in der Kälte zu braunen Krystallen erstarrt. Beim Lösen in Aether und Ausfällen mit Petroläther oder durch Umkrystallisiren aus Essigester-Ligroïn verwandeln sie sich in harte, zu Büscheln vereinigte farblose Krystalle vom Schmp. 89°.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{12}O_3$.
Procente: C 68.75, H 6.25.
Gef. » » 68.92, » 6.39.

1-Propylphtalazon, $C_6H_4\begin{matrix}C(C_3H_7)\\CO\end{matrix}\!\!>N_2H$,

bildet sich aus dem Propylidenphtalid und Hydrazin nach Maassgabe der Vorschrift für Bereitung des Benzylphtalazons. Am zweckmässigsten erwies sich folgendes Verfahren: 18.7 g Propylidenphtalid werden unter Erwärmen in 13 ccm 9fach normaler Natronlauge gelöst, und heiss mit einer heissen Lösung von 14 g Hydrazinsulfat in 108 ccm Normalnatron versetzt, worauf das Gemisch zu einem Brei von 1-Propylphtalazon gesteht. Dies wird abgesaugt und mit kaltem Wasser ausgewaschen. In Wasser sind die Krystalle unlöslich, löslich in Salzsäure und werden durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol in farblosen langen Nadeln vom Schmp. 156° erhalten.

Ber. für $C_{11}H_{12}ON_2$.
Procente: C 70.21, H 6.38, N 14.89.
Gef. » » 70.13, » 6.35, » 14.86.

Zur Gewinnung von

1-Propylphtalimidin, $C_6H_4\begin{matrix}CH(C_3H_7)\\CO\end{matrix}\!\!>NH$,

löst man 0.9 g Propylphtalazon in 20 ccm Salzsäure (d = 1.19), fügt Zinkschnitzel hinzu, übersättigt nach einstündigem Stehenlassen die Lösung mit Natronlauge und äthert aus. Der Aether liefert beim

Verdunsten eine weisse, theilweise röthliche Krystallmasse, die aus heissem Wasser umkrystallisirt, weisse Nadeln vom Schmp. 135—136° ergiebt.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{13}ON$.

Procente: C 75.43, H 7.43.

Gef. » » 75.39, » 7.87.

1,4-Propylchlorphtalazin, $C_6H_4 \begin{matrix} C(C_3H_7) \\ CCl \end{matrix} \!\!=\!\!= N_2$.

5 g Propylphtalazon werden mit 15 ccm frisch destillirtem Phosphoroxychlorid übergossen und ca. 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, bis die bald entstandene hellgelbe Lösung sich roth, dann tiefschwarz-violet gefärbt hat und dickflüssig geworden ist. Giesst man diese Lösung allmählich in 60 ccm Wasser, so entsteht eine gefärbte Lösung. Nach dem Erkalten fällt daraus Natronlauge ein braunes Oel, das zu einer lockeren braunen Krystallmasse erstarrt. Diese wird aus stark verdünntem Alkohol mehrere Male umkrystallisirt, wobei man lange farblose Nadeln vom Schmp. 67° erhält. Die Ausbeute betrug 60—70 pCt. der Theorie.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{11}N_2Cl$.

Procente: C 63.92, H 5.79, N 13.56, Cl 17.19.

Gef. » » 64.03, » 5.86, » 13.50, » 17.21.

Das Propylchlorphtalazin löst sich in der Wärme leicht in verdünnter Salzsäure. In der salzsauren Lösung rufen Goldchlorid, Platinchlorid, Kaliumferrocyanid und Kaliumbichromat krystallinische Fällungen hervor.

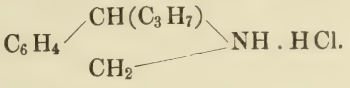
Reduction des 1.4-Propylchlorphtalazins.

Die Reduction des Propylchlorphtalazins verläuft analog der Reduction des Chlorphtalazins, die zum Dihydroisoindol führte. — 5 g Propylchlorphtalazin werden 8 Stunden mit Zink und Salzsäure reducirt. Die zunächst tiefviolet gefärbte Lösung wird allmählich gelb und nach Verlauf von ca. 2 Stunden farblos. Ueberschüssige Natronlauge scheidet aus der Lösung ein rothes Oel ab, das den an Piperidin erinnernden Geruch des Hydroisoindols hat. Das Oel wird sofort mit Wasserdämpfen destillirt, wobei es farblos übergeht, sich an der Luft jedoch sehr bald röthet. Um diese Röthung zu vermeiden, wird eine für ein Molekül gebildetes Propyldihydroisoindol und ein Molekül gebildetes Ammoniak berechnete Menge verd. Salzsäure in die Vorlage gegeben und das Destillat oft durchgeschüttelt, so dass die Base sofort in das luftbeständige salzsaure Salz übergeht. Versucht man aus diesem die Base in Freiheit zu setzen, so erhält man ein Oel, das sich an der Luft sehr schnell zersetzt. Es wurde deshalb von einer Reindarstellung der Base Abstand genommen und ihr Chlorhydrat bereitet. Dieses erhält man, wenn das mit Salz-

säure neutralisirte Destillat im Vacuum bei 40° bis auf ein kleines Volumen eingeengt wird. (Beim Eindampfen an der Luft färbt sich die Lösung dagegen unter Zersetzung tiefbraun.) Die während des Einengens im Vacuum abgeschiedene krystallinische Masse wird abgesogen und mit Aether ausgewaschen. An der Luft färbt sie sich oberflächlich schwach hellblau, ist in Wasser, Alkohol und Chloroform sehr leicht löslich. Sie lässt sich umkrystallisiren aus sehr wenig Wasser oder Aethylessigester, ferner durch Lösen in Chloroform und darauf folgendes Ausfällen mit Petroläther. Die reine bei 130° getrocknete Substanz schmilzt bei 203°. Mit Platinchlorid, Goldchlorid, Pikrinsäure und Kaliumferrocyanid giebt ihre Lösung Fällungen, dagegen nicht mit Kaliumbichromat.

Den Analysen zu Folge liegt vor das erwartete

1-Propyldihydroisoindol-chlorhydrat,

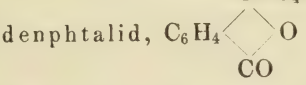


Analyse: Ber. für $C_{11}H_{16}NCl$.

Procente: C 66.83, H 8.10, Cl 17.97.

Gef. » » 67.74, 65.56, 66.67, » 8.40, 8.46, 8.37, » 17.64.

i-Butylidenphtalid,



50 g käufl. Isovaleriansäureanhydrid werden mit 50 g valeriansaurem Natrium und 50 g Phtalsäureanhydrid in einem Kolben 5—7 Stunden im Oelbade auf 220° erhitzt. Es findet eine lebhafte Kohlensäureentwicklung statt, deren Aufhören das Ende der Reaction anzeigt. Das Reactionsproduct, das nach dem Erkalten theilweise fest, theilweise dickflüssig ist, wird mit heissem Wasser übergossen und stark durchgeschüttelt, bis sich die festen Antheile gelöst haben. Das entstandene dunkelbraune Oel schüttelt man mit verdünntem Ammoniak unter Kühlung so lange durch, bis die Flüssigkeit bleibend schwach alkalisch reagirt; dann wird die ganze Lösung in einen mehrere Liter fassenden Kolben übergespült und ca. 24 Stunden mit Wasserdampf destillirt. Mit den Wasserdämpfen geht sehr langsam ein hellgelbes Oel über, das beim Erkalten theilweise erstarrt. Das Destillat sammt Oel wird ausgeäthert, der Aether zum grössten Teil aus dem Wasserbade abdestillirt, dann in eine Schale gegossen und die letzten Reste Aether im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet. Es hinterbleibt ein hellgelbes Oel, aus dem sich nach eintägigem Stehen grosse glänzende hellgelbe Krystalle (ca. 7.5 g) absetzen, während der grössere Theil ölig bleibt.

Die Krystalle sind löslich in heissen Alkalien, ferner in Alkohol, Benzol und allen gewöhnlichen Krystallisationsmitteln mit Ausnahme von Ligroïn. Aus Benzol oder Amylalkohol lassen sie sich in schwach gelblich gefärbten Individuen vom Schmp. 97° erhalten. Dieselben wurden im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{12}O_2$.

Procente: C 76.60, H 6.38.

Gef. » » 76.59, » 6.39.

i-Valerophenon-*o*-carbonsäure, $C_6H_4{<}^{CO\,.\,C_4H_9}_{COOH}$.

1 g krystallisirtes *i*-Butylidenphtalid wird mit 10 ccm mässig concentrirter Kalilauge gekocht; es tritt plötzlich Lösung unter Bildung des Kaliumsalzes der Säure ein. Aus der Lösung wird mit Salzsäure die neue Säure als Oel abgeschieden. Mit Aether ausgezogen bildet sie ein helles Oel, das erst nach sehr langer Zeit (event. nach mehreren Wochen) erstarrt. Ist man erst einmal im Besitz einiger Krystalle, so kann man die Krystallisation leicht einleiten und schnell vollständig zu Ende führen. Die Substanz wird aus Aethylessigester-Ligroïn umkrystallisirt, sodann aus ätherischer Lösung durch Petroläther ausgeschieden, abgesogen und über Schwefelsäure im Vacuumexsiccator getrocknet. Der Schmelzpunkt der so gewonnenen Nadeln liegt bei 88°.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{14}O_3$.

Procente: C 69.90, H 6 80.

Gef. » » 70.21, » 7.02.

1-*i*-Butylphtalazon, $C_6H_4{<}^{C(C_4H_9)}_{CO}{>}N_2H$.

i-Butylidenphtalid und Hydrazin reagiren in der beim Propylphtalazon angegebenen Weise auf einander. — 7.5 g kryst. Butylidenphtalid werden mit 10 ccm Alkohol und 8 ccm 5.5fach normaler wässriger Hydrazinlösung (entsprechend 1.41 g Hydrazin) 2 Stunden im Einschlussrohr auf 100° erhitzt. Es bildet sich eine hellgelbe Lösung, aus der beim langsamen Verdunsten des Alkohols weisse Krystalle ausfallen, die sich aus gleichen Gewichtstheilen Alkohol und Wasser umkrystallisiren lassen. Der Schmelzpunkt der bei 100° getrockneten Substanz liegt bei 113°; sie ist 1-Butylphtalazon.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{14}N_2O$

Procente: C 71.29, H 6.93.

Gef. » » 71.62, » 7.21.

Das *i*-Butylphtalazon lässt sich auch durch Einwirkung von Hydrazinsulfat in alkalischer Lösung auf das in Alkali gelöste Butylidenphtalid erhalten. Zu dem Zweck werden 7 g *i*-Butylphtalid in 3.5 ccm 33procentiger Natronlauge gelöst und zu der heissen Lösung 5 g

Hydrazinsulfat, in 3.5 ccm derselben Lauge gelöst, gegossen und erhitzt. Dann wird etwas Alkohol zugegeben und $^3/_4$ Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Es scheidet sich dabei neben wenigen Krystallen ein Oel ab, das beim Reiben bald zu einer körnigen Krystallmasse gesteht und alsdann aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden kann. Die Ausbeute betrug 50 pCt. der Theorie.

1,4-*i*-Butylchlorphtalazin, $C_6H_4 \begin{cases} C(C_4H_9) \\ CCl \end{cases} \!\!\!\

Rothvioletfärbung zersetzt. Das Destillat wird mit Kalilauge stark alkalisch gemacht und das Oel ausgeäthert. Beim Verdunsten des Aethers bleibt ein schwach röthlich gefärbtes nicht krystallisirendes Oel zurück, das sich in Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure löst, aber mit diesen keine krystallisirenden Salze giebt. Auch das Pikrat und Golddoppelsalz scheiden sich aus der salzsauren Lösung ölig ab. Gut krystallisirt dagegen das Platinsalz, $(C_{12}H_{17}N)_2H_2PtCl_6$, wenn man zu der stark verdünnten heissen salzsauren Lösung der Base heisse verdünnte Platinchloridlösung giebt und langsam abkühlen lässt. Es zersetzt sich, über 170° erhitzt, ohne einen scharfen Schmelzpunkt zu zeigen.

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{36}N_2PtCl_6$.

Procente: C 37.95, H 4.74, N 3.69, Pt 25.61.

Gef. » » 37.34, » 4.86, » 3.84, » 26.19.

---

261. R. Nietzki: Die Constitution der Safranine.

(Eingegangen am 15. Mai.)

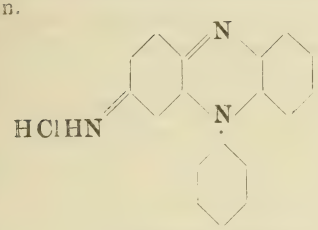
Die Formel der Safranine und Induline ist in letzter Zeit mehrfach discutirt worden, ohne dass wesentlich neue Thatsachen aufgefunden wurden, welche eine Entscheidung zwischen den verschiedenen Anschauungen herbeiführen konnten.

Eine kürzlich publicirte Abhandlung[1]) beginnen die HH. O. Fischer und E. Hepp mit der Behauptung, dass sie früher für Mauveïne, Indazine, Rosinduline, Naphtalinroth etc. die Parachinonimidformel festgestellt hätten, während Hr. Kehrmann wieder für die Azoniumformel eintritt. Hr. Jaubert schliesslich macht weitgehende Nomenclaturvorschläge, welche seinen theoretischen Anschauungen angepasst sind, für andere aber nicht passen.

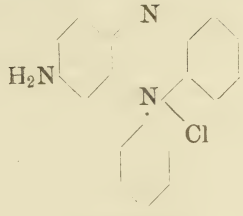
Dabei wird von allen diesen Chemikern die symm. Safranin formel stillschweigend angenommen, während ein experimenteller Beweis für dieselbe bis dahin nicht erbracht war und ihrer Bildung gemäss alle oben erwähnten Körper (mit Ausnahme der von Jaubert erwähnten, übrigens durch verschiedene Patente bekannten, am Azinstickstoff alkylirten Eurhodine) ebensogut unsymmetrisch constituirt sein konnten. Inzwischen aber hat sich eine Thatsache, welche nach meiner Ansicht am meisten für die unsymmetrische Safraninformel sprach, als unrichtig erwiesen. Es war dieses die von O. Fischer und E. Hepp behauptete Isomerie des Aposafranins und des einfachsten Indulins.

[1]) Diese Berichte **29**, 361.

Beide Körper sollten tautomer im Sinne der beiden Formeln sein.



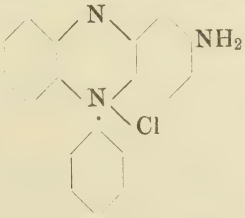
Einfaches Indulin



Aposafranin

Ich habe niemals an die Existenz zweier derartig tautomerer Formen geglaubt. Beide müssen identische Leukokörper bilden, aus denen dann entweder nur der eine, oder ein Gemenge von beiden Farbstoffen rückgebildet werden könnte.

Aus diesem Grunde suchte ich nach einer andern Ursache der Verschiedenheit beider Farbstoffe, und glaubte diese in der unsymm. Safraninformel zu finden. Von einem unsymm. Phenosafranin konnte ein Aposafranin von folgender Constitution abgeleitet werden:



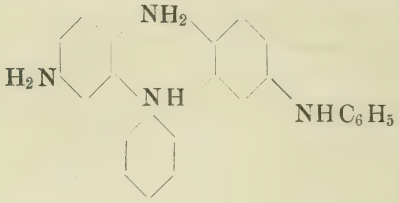
während dem einfachsten Indulin die obige symm. Formel zukäme.

Die von O. Fischer und Hepp behauptete Umlagerung war dann leicht durch eine Wanderung der Phenylgruppe erklärlich.

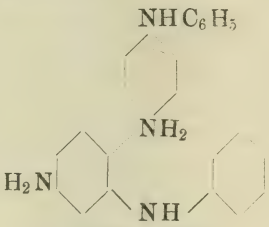
Nun hat Hr. Kehrmann inzwischen die Nichtexistenz des einfachsten Indulins erwiesen und dieser Grund für die unsymm. Formel fällt somit fort. Da trotzdem eine experimentelle Entscheidung wünschenswerth erschien, habe ich diese auf dem nachstehend beschriebenen Wege ausgeführt und dieselbe ist, wenigstens für das Mauveïn, zu Gunsten der symm. Formel ausgefallen, sodass ich nicht anstehe, dieselbe für alle Safraninfarbstoffe zu adoptiren. Wie schon früher angedeutet, mussten aus Metamidodiphenylamin und Dimethylparaphenylendiamin einerseits, und aus Dimethylmetadiphenylamin und Paraphenylendiamin anderseits dargestellte Dimethylsafranine identisch sein, wenn die Formel symmetrisch, verschieden dagegen, wenn sie unsymmetrisch ist.

Es gelang mir, kleine Mengen von *m*-Amidodiphenylamin zu erhalten (Schmp. 80°); doch konnte ich bisher kein Alkylderivat desselben darstellen und wählte deshalb das Phenylderivat, das bekannte Diphenyl-*m*-phenylendiamin.

Metaamidodiphenylamin gab bei gemeinsamer Oxydation mit Paraphenylendiamin Phenosafranin, mit *p*-Amidodiphenylamin Mauveïn, und die Reaction konnte, je nachdem sie symmetrisch oder unsymmetrisch verlief, folgenden Schemata entsprechen:

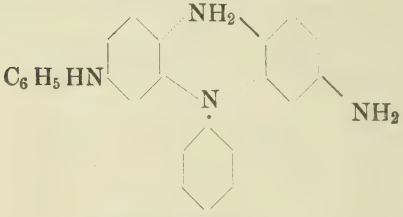


1. symmetrisch

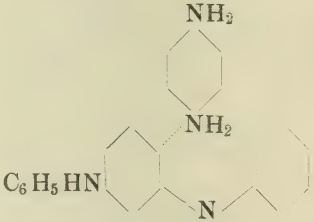


2. unsymmetrisch

Ebenso konnte Diphenylmetaphenylendiamin mit Paraphenylendiamin in zweierlei Weise reagiren:

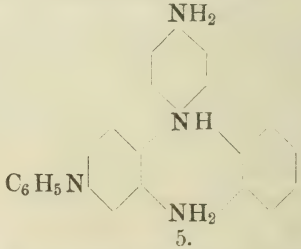


3. symmetrisch



4. unsymmetrisch

Dass in der ersten Bildungsweise der nichtamidirte Kern des *p*-Amidodiphenylamins angegriffen wurde und so ein mit 4 identisches unsymmetrisches Product nach dem Schema 5



5.

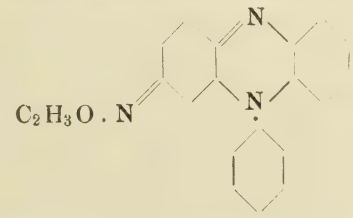
entstehen könne, ist wohl ausgeschlossen, da dieser Kern keinem Diamin angehört, sondern nur ein secundäres Monamin repräsentirt.

Zieht man diesen Fall, welcher nur für die phenylirten Producte gilt, ausser Berücksichtigung, so sieht man, dass die beiden symm. Mauveïne 1 und 3 identisch, die unsymmetrischen 2 und 4 dagegen verschieden sein müssen. In der That erwiesen sich die nach beiden Methoden erhaltenen Farbstoffe als in jeder Hinsicht identisch; die symmetrische Constitution ist mithin die richtige und ich stehe nicht an, dieselbe für die sämmtlichen hierher gehörigen Farbstoffe zu adoptiren.

Es bleibt hier nun noch die Frage, ob hier Chinonimidformel oder Azoniumformel vorliegt, zu discutiren. Ich habe mich mit Rücksicht auf den auffallend starken Basencharakter der Safraninfarbstoffe, im Gegensatz zu den Eurhodinen, für die letztere erklärt. Als wichtigstes Argument für diese Formel ist von mir wiederholt die starke Basicität des Diacetylsafranins ins Feld geführt worden, welche sich in keiner Weise mit der Imidformel in Einklang bringen lässt. Fischer und Hepp ignoriren diese Thatsache consequent, Jaubert sucht sie in sehr gezwungener Weise durch eine Säureaddition, wie sie bei den Phtaleïnen vorkommt, zu erklären. Ich kann Hrn. Jaubert nur rathen, die einschlägigen Körper einmal in Augenschein zu nehmen; er würde schwerlich bei dieser Ansicht bleiben.

Noch auffallender als die Eigenschaften des Diacetylsafranins sind die des Acetylaposafranins, welches ich vor längerer Zeit gemeinschaftlich mit R. Otto beschrieben habe. Die rothviolette Base bildet gelbe Salze, welche durch verdünnte Alkalicarbonate nicht zersetzt werden.

Wollte man dem Körper mit Fischer und Hepp die Formel



ertheilen, so wären solche Eigenschaften völlig unverständlich. Was nun die Frage der Diazotirbarkeit des Aposafranins betrifft, so halte ich diese für ziemlich gegenstandlos, kann aber die Behauptung von Fischer und Hepp, dass salpetrige Säure ohne Einfluss auf Aposafranin sein soll, durchaus nicht bestätigen. Setzt man einer wässrigen Aposafraninlösung soviel Säure zu, dass die rothe Farbe eben in Grün umzuschlagen beginnt, so nimmt sie auf Zusatz von Natriumnitrit eine bleibend gelbe Farbe an. Dass hier eine wirkliche Diazoverbindung vorliegt, ist ebenso schwer zu behaupten wie zu widerlegen. Mit alkalischer Naphtollösung findet keine Azofarbstoffbildung statt; Sandmeyer'sche Kupferlösung aber bewirkt eine stürmische Stickstoffentwicklung und Aenderung der Nuance.

Kehrmann, welcher für die Safraninsalze ebenfalls die Azoniumformel bevorzugt, nimmt an, dass die häufig wasserfreien Basen der Chinonimidformel entsprechen. Ich glaube, dass eine derartige Umlagerung sich durch einen starken Farbenumschlag verrathen müsste, während sich gerade die Safraninfarbstoffe durch ihre Alkali-

beständigkeit vor den Eurhodinen und den wahren Indulinen auszeichnete.

Ich glaube viel eher, dass hier eine innere Anhydrisation zwischen Ammoniumhydroxyd- und der Amido- resp. Hydroxylgruppe stattfindet. Dass die Rosinduline und Rosindone eine analoge Constitution besitzen, geht zur Genüge aus ihren Eigenschaften hervor, was aber die sogenannten wahren Induline betrifft, so wird es Sache der HHrn. Fischer und Hepp sein, die Unklarheit, welche auf diesem Gebiet gegenwärtig in Folge des Missverständnisses mit dem einfachsten Indulin herrscht, zu beseitigen.

Basel, organisches Laboratorium von R. Nietzki.

262. C. Haeussermann und H. Teichmann: Ueber einige Abkömmlinge des Phenyläthers.

(Eingegangen am 18. Mai.)

Bei Gelegenheit einer Arbeit über den Einfluss der Phenoxylgruppe auf die Nüancen einzelner Diaminfarbstoffe haben wir einige Abkömmlinge des Phenyläthers kennen gelernt, über deren Bildungsweise und Eigenschaften wir im Nachstehenden berichten.

p-Nitrophenyläther. Dieser Körper wird durch 4—6stündiges Erhitzen von 1 Th. *p*-Chlornitrobenzol mit 2 Th. in der gleichen Gewichtsmenge Phenol gelösten Phenolkalium auf 150°, Behandeln der Schmelze mit Natronlauge und wiederholtes Umkrystallisiren der hinterbleibenden, durch Wasserdampf von unverändertem Chlornitrobenzol befreiten Masse in Form farbloser Tafeln von hemiëdrischem Habitus erhalten.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_9NO_3$.

Procente: C 66.67, H 4.18, N 6.51.

Gef. » » 67.18, » 4.42, » 6.71.

Der *p*-Nitrophenyläther schmilzt bei 61° und siedet unzersetzt gegen 320°. Er löst sich leicht in Aether und in Benzol, ziemlich schwer in kaltem Alkohol und in Petrolbenzin.

p-Azophenyläther. 5 g *p*-Nitrophenyläther, 20 g 50procentige Kalilauge und 150 ccm Alkohol werden unter allmählichem Zusatz von 15 g Zinkstaub so lange unter Rückfluss erhitzt, bis die zunächst ausfallende röthliche Verbindung in Lösung gegangen und Entfärbung eingetreten ist. Aus dem Filtrat scheidet sich nach dem Erkalten die Hydrazoverbindung[1]) in Form eines gelblich-weissen Pulvers ab.

[1]) Der Schmelzpunkt der nicht völlig reinen, noch gelblich gefärbten Hydrazoverbindung liegt bei 116°.

Dasselbe wird in heissem absolutem Alkohol aufgenommen, worauf man einen Luftstrom durch die siedende Lösung leitet. Nach kurzer Zeit scheidet sich die auch in heissem Alkohol schwer lösliche Azoverbindung aus, welche nach dem Umkrystallisiren glänzende, orangegelbe Schuppen darstellt.

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{18}N_2O_2$.

Procente: C 78.69, H 4.92, N 7.65.

Gef. » » 78.66, » 5.25, » 7.84.

Der *p*-Azophenyläther schmilzt bei 149.5 — 150°. Er löst sich leicht in Benzol, weniger leicht in Aether und Aceton, sehr schwer in Petrolbenzin. In conc. Schwefelsäure ist er mit intensiv rother Farbe löslich.

p-Amidophenyläther. Lässt man auf die alkoholische Lösung des *p*-Nitrophenyläthers Zinn und Salzsäure einwirken, so erhält man nach dem Entzinnen der verdünnten und entgeisteten Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff und nach dem Einengen des Filtrats ein salzsaures Salz, aus welchem sich die freie Base durch Zusetzen von Alkali und Extrahiren mittels Aether gewinnen lässt. Zur Reinigung wird sie aus heissem Wasser umkrystallisirt, aus welchem sie beim Erkalten in Form feiner, weisser, verfilzter Nädelchen anschiesst.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{11}NO$.

Procente: C 77.84, H 5.95, N 7.56.

» Gef. » » 77.48, » 5.77, » 7.67.

Der *p*-Amidophenyläther ist luftbeständig und schmilzt bei 84°. Er löst sich leicht in Alkohol und Aether, dagegen schwer in kaltem Petrolbenzin. Das Chlorhydrat, $C_6H_5OC_6H_4NH_2HCl$ (Cl berechnet: 16.02, gef. 15.94) krystallisirt in kurzen, weissen Nadeln, welche sich in kaltem Wasser nur mässig leicht lösen. Die mit Salzsäure und Nitrit versetzte Lösung ruft in einer alkalischen Lösung von α-Naphtol eine dunkelrothe Färbung, von β-Naphtol einen zinnoberrothen Niederschlag, von Resorcin eine gelbrothe Färbung, von Salicylsäure eine gelbe Färbung hervor.

Das Sulfat $(C_6H_5OC_6H_4NH_2)_2H_2SO_4$ (H_2SO_4 berechnet 20.92 pCt. Gef. 21.13 pCt.) bildet in Wasser schwer lösliche weisse Blättchen. Die Acetylverbindung schmilzt bei 127°.

o-Nitrophenyläther. Behufs Gewinnung dieser Verbindung erhitzt man *o*-Chlornitrobenzol[1]) mit Phenolkalium in der bei der *p*-Verbindung angegebenen Weise und nimmt das nach dem Behandeln des Reactionsproducts mit Natronlauge hinterbleibende Oel in Aether auf.

[1]) Das *o*-Chlornitrobenzol stellten wir durch Diazotiren von *o*-Nitranilin, Behandeln der Diazolösung mit Kupferchlorür nach der Sandmeyer'schen Methode und Destilliren der beim Erwärmen sich ausscheidenden Masse mit Wasserdampf her. Dieses Verfahren führt rascher zum Ziel, als das von *m*-Chloranilin ausgehende.

Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium wird das Lösungsmittel verjagt und der Rückstand wiederholt im Vacuum destillirt. Die Analyse ergab:

Procente: C 66.71, H 4.03, N 6.78.

Der *o*-Nitrophenyläther stellt ein hellgelbes, eigenthümlich riechendes Oel dar, welches bei -20^0 nicht erstarrt und bei 15^0 ein spec. Gew. von 1.258 besitzt. Es siedet bei 45 mm Hg-Druck gegen 205^0 und lässt sich bei gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destilliren. Der Körper löst sich leicht in absolutem Alkohol, Benzol, Aceton und Eisessig, schwer dagegen in kaltem 98procentigem Alkohol.

o-Azophenyläther. 12 g *o*-Nitrophenyläther, 40 g 50procentige Kalilauge, 200 ccm Alkohol und 30 g Zinkstaub werden erhitzt, bis Entfärbung eingetreten ist. Aus dem Filtrat scheidet sich nach einigem Stehen eine nur sehr geringe Menge einer gelblichen Masse ab, welche im Wesentlichen aus der Hydroverbindung besteht. Behufs Gewinnung der Azoverbindung nimmt man in abs. Alkohol auf und versetzt die heisse Flüssigkeit mit einer wässrigen Eisenchloridlösung, worauf sich nach dem Erkalten feine, feurigrothe Nädelchen ausscheiden, welche wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt werden müssen. Die Analyse ergab:

Procente: N 7.73.

Der *o*-Azophenyläther schmilzt bei $168-169^0$. Er löst sich nur schwer in kochendem Alkohol, dagegen leicht in Benzol und Aether. Die Lösung in conc. Schwefelsäure besitzt eine gelbrothe Farbe.

Reduction des *o*-Nitrophenyläthers in saurer Lösung. Noch weniger glatt als in alkalischer Flüssigkeit verläuft die Reduction des *o*-Aethers in saurer Lösung. Durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure lassen sich zwar geringe Quantitäten eines salzsauren Salzes erhalten; der grössere Theil des Ausgangsmaterials geht jedoch in zur Harzbildung neigende Producte über, aus welchen genauer definirbare Substanzen nicht isolirt werden konnten.

p-Dinitrophenyläther. *p*-Chlornitrobenzol reagirt mit *p*-Nitrophenolkalium erst bei einer den Siedepunkt des Phenols übersteigenden Temperatur. Man arbeitet deshalb am besten in der Weise, dass man fein zerriebenes *p*-Nitrophenolkalium in kleinen Portionen allmählich in die ca. vierfache Menge *p*-Chlornitrobenzol, welches im Metallbad auf $225-235^0$ erhitzt ist, unter Umschütteln einträgt, worauf die Temperatur der Mischung noch einige Stunden lang auf der angegebenen Höhe gehalten wird. Nach dem Erkalten entzieht man der Schmelze das Chlorkalium, sowie das unveränderte Nitrophenolkalium durch Behandeln mit Wasser und bläst dann das Chlornitrobenzol mit Dampf ab. Die hinterbleibende, schwach braun gefärbte Masse wird wiederholt aus kochendem Alkohol und schliesslich aus Benzol umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_8N_2O_5$.
Procente: C 55.38, H 3.08, N 10.80.
Gef. » » 55.37, » 3.00, » 11.10.

Der *p*-Dinitrophenyläther bildet schwach gelb gefärbte derbe Krystalle, welche bei 142.5—143° schmelzen. Er löst sich leicht in Benzol und Eisessig, dagegen schwer in Aether und Alkohol (1 Th. des Dinitrokörpers erfordert 600 Th. Alkohol von 10° oder 33 Th. siedenden Alkohol [98 pCt.] zur Lösung).

Ein Dinitrophenyläther ist schon vor einer Reihe von Jahren von W. Hoffmeister[1]) durch Behandeln von Phenyläther mit conc. Salpetersäure erhalten worden. Dieser Forscher giebt den Schmelzpunkt seines Präparates zu 135° an und bezeichnet dasselbe als in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig leicht löslich. Trotz der Schmelzpunktsdifferenz und der etwas verschiedenen Löslichkeitsverhältnisse glauben wir doch, den Hoffmeister'schen Dinitrophenyläther als identisch mit dem unsrigen und somit als das *p*-Dinitroderivat des Phenyläthers ansehen zu müssen. Der niedrigere Schmelzpunkt und die Leichtlöslichkeit sind zweifellos auf einen Gehalt des Hoffmeister'schen Körpers an Verunreinigungen zurückzuführen, indem bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Phenyläther ein Gemenge von Körpern entsteht, welche sich nur sehr schwer vollkommen von einander trennen lassen.

p-Diaminophenyläther. Durch Erwärmen der alkoholischen Lösung des *p*-Dinitrophenyläthers mit Zinn und Salzsäure und darauf folgendes Einmengen der mit Wasser versetzten Flüssigkeit erhält man ein weisses Zinndoppelsalz, welches nach dem Entzinnen mit Schwefelwasserstoff ein in leicht grau gefärbten, verfilzten Nädelchen krystallisirendes Chlorhydrat liefert[2]). Dasselbe hält, im Exsiccator über Natronhydrat getrocknet, 1 Mol. H_2O zurück, welches bei 100° entweicht[3]). (Gew.-Verl. berechnet 6.18 pCt., gefunden 6.2 pCt.)

Die aus dem Chlorhydrat mittels Ammoniak abgeschiedene Base schmilzt nach dem Umkrystallisiren bei 186—187°, während Hoffmeister für den aus seinem Dinitrokörper gewonnenen Daminophenyläther den Schmelzpunkt 185° angiebt.

Den Angaben dieses Forschers haben wir noch zuzufügen, dass sich die Base auch in kochendem Wasser löst und durch Umkrystallisiren aus Benzol in beinahe farblosem Zustand erhalten werden kann.

---

[1]) Ann. d. Chem. 159, 207.

[2]) Die abweichenden Angaben Hoffmeister's über das Verhalten seines Dinitrophenyläthers bei der Reduction erklären sich durch die Verwendung unreinen Materials.

[3]) Der Chlorgehalt des trocknen Salzes wurde zu 25.7 pCt. gefunden. (Ber. für $(C_6H_4NH_2)_2O \cdot 2\,HCl = 26.0$ pCt.)

Die tetrazotirte Base kuppelt sich mit den gebräuchlichen Componenten zu Azofarbstoffen, welche Baumwolle in alkalischem und neutralem, Wolle in saurem Bad direct anfärben. Dabei liefern Naphtionsäuren dem Congotypus entsprechende, säureunechte Naphtole und Naphtolsulfosäuren scharlachrothe, Amidonaphtolsulfosäuren violette und Dioxynaphtalinsulfosäuren rothviolette Nüancen, unter welchen sich einzelne durch bemerkenswerthe Klarheit des Tones auszeichnen. Im Hinblick auf den mässig hohen Preis der Ausgangsmaterialien und in Anbetracht der befriedigenden Ausbeuten erscheint es nicht ausgeschlossen, dass der eine oder der andere dieser neuen Diaminfarbstoffe ein technisches Interesse erlangt.

Aus *p*-Chlornitrobenzol und *o*-Nitrophenolkalium haben wir einen Dinitrophenyläther vom Schmp. 103.5° erhalten, über welchen später berichtet werden soll.

Stuttgart, Chem.-technol. Labor. d. Techn. Hochschule.

---

263. Francis E. Francis: Ueber Orthodinitrobenzylbenzidin und einige Derivate.

(Eingegangen am 18. Mai.)

Die Einwirkung von *p*-Nitrobenzylchlorid auf Benzidin ist von Dahl & Cie. untersucht worden[1]). Das Dinitrodibenzylbenzidin, das in dieser Weise dargestellt werden kann, liefert durch Reduction mit Zinn und Salzsäure bei 100° C. das entsprechende Diamidodibenzylbenzidin. Die Toluidinverbindungen wurden auch dargestellt und aus beiden haben Dahl & Cie. Farbstoffe erhalten.

Die folgende Arbeit hat als Zweck die Einwirkung des entsprechenden *o*-Nitrobenzylchlorids zu erforschen.

Das *o*-Dinitrodibenzylbenzidin wird leicht erhalten. Im Gegensatz aber zu der *p*-Verbindung spaltet sich die *o*-Verbindung durch Reduction gleich wieder in Benzidin und *o*-Toluidin. Diese Reaction ist von Interesse, da sie ein merkwürdiges Beispiel des Einflusses der substituirenden Gruppe in der *o*-Stellung vorstellt. Es scheint aber, dass eine kleine Menge der Amidoverbindung durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig entsteht. Doch ist die Ausbeute so gering, dass die Reaction sich als ganz unpraktisch erwies. Das *o*-Dinitrodibenzylbenzidin liefert durch Erhitzen mit Ameisensäure eine Diformylverbindung. Dieser Körper liefert ferner durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig das entsprechende Chinazolinderivat, *p*-Diphenylen-Bisdihydrochinazolin. Die Eigenschaften dieser Verbindung

[1]) Diese Berichte 24, Ref. 135.

sind denen der schon bekannten Chinazolinderivate, mit Ausnahme der Unlöslichkeit, ganz ähnlich. Die Salze sind löslich in kochendem Wasser.

$NO_2 . C_6H_4 . CH_2 . NH . C_6H_4 . C_6H_4 . NH . CH_2 . C_6H_4 . NO_2$.

o-Dinitrodibenzylbenzidin.

Wird leicht durch Erhitzen einer Mischung von 2 Mol. Benzidin und 2 Mol. *o*-Nitrobenzylchlorid in alkoholischer Lösung erhalten. Die Reaction beginnt sofort und ist bald beendigt. Das entstehende rothe Pulver wird mehrmals mit heissem Wasser gewaschen und aus Nitrobenzol umkrystallisirt.

Die Verbindung ist ein ziegelrothes Pulver, das in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich ist, und schmilzt unter Zersetzung bei 226—227°.

Analyse: Ber. für $C_{26}H_{22}N_4O_4$.

Procente: C 68.72, H 4.84.

Gef. » » 68.43, » 5.46.

Sie ist in concentrirter Schwefelsäure löslich und wird durch Salzsäure in einen weissen Körper verwandelt. Durch Hinzufügen von Wasser zu der Lösung in Schwefelsäure scheidet sich ein weisses saures schwefelsaures Salz aus, das aus concentrirter Schwefelsäurelösung umkrystallisirt, ein weisses mikroskopisches Krystallpulver darstellt. Durch warmes Wasser oder durch längeres Stehen in kaltem Wasser wird das Salz leicht dissociirt. Es schmilzt unter Zersetzung bei 215° C.

Eine genaue Analyse war kaum zu erwarten.

Analyse: Ber. für $C_{26}H_{22}N_4O_4 . 2\,H_2SO_4$.

Procente: H_2SO_4 30.18.

Gef. » » 31.47.

Reduction des *o*-Dinitrodibenzylbenzidins.

Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure bei 90 — 100° wurde die Nitroverbindung nach der folgenden Gleichung zersetzt:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_4 . NH . CH_2 . C_6H_4NO_2 \\ C_6H_4 . NH . CH_2 . C_6H_4NO_2 \end{matrix}\right\} + 8\,H_2 = 4\,OH_2 + \left.\begin{matrix} C_6H_4NH_2 \\ C_6H_4NH_2 \end{matrix}\right\} + 2\,C_6H_4{<}\begin{matrix} CH_3 \\ NH_2 \end{matrix}.$$

Es findet dieselbe Zersetzung durch Reduction mit Zink und Salzsäure oder mit Zinnchlorür in der warmen Lösung statt. Mit Zinkstaub und Eisessig bei 20° aber geht die Reduction langsam vor sich, es scheidet sich beim Hinzufügen von Wasser zu der Mischung eine schmutzigweisse halbfeste Masse aus. Diese liefert beim mehrmaligen Umkrystallisiren aus kochendem Chloroform eine kleine Menge der ziemlich reinen Amidoverbindung, die schwer löslich in Alkohol und Benzol, löslicher aber in Chloroform ist. Sie schmilzt bei 185°. Die Verbindung ist auch in Säuren löslich und die Salze

werden nicht durch Wasser dissociirt. Durch Hinzufügen von concentrirter Salzsäure zu der Lösung des salzsauren Salzes wird dieses als eine weisse krystallinische Masse ausgefällt. Das Platindoppelsalz zersetzt sich leicht beim Erwärmen der wässrigen Lösung.

Analyse: Ber. für $C_{26}H_{26}N_4$.
Procente: C 79.19, H 6.60.
Gef. » » 78.50, » 6.43.

Mangel an Material hat die Wiederholung dieser Analysen verhindert.

o-Dinitrodibenzyldinitrosobenzidin,

$NO_2 . C_6H_4 . CH_2 . N(NO) . C_6H_4 . C_6H_4 . N(NO) . CH_2 . C_6H_4 . NO_2$.

Die Dinitroverbindung wird zu einem feinen Pulver zerrieben und mit concentrirter Salzsäure behandelt; das so erhaltene Chlorid wird dann in eiskaltem Wasser suspendirt und die theoretische Menge Kaliumnitrit in wässriger Lösung hinzugesetzt. Die Nitrosoverbindung scheidet sich als rothes Pulver aus und kann aus Chloroform umkrystallisirt werden. Sie ist in heissem Eisessig wenig löslich, löslicher in heissem Nitrobenzol, aus welcher Lösung sie als ein mikrokrystallinisches gelbes Pulver vom Schmp. 204° durch Alkohol ausgefällt werden kann. Sie zeigt die Liebermann'sche Reaction.

Analyse: Ber. für $C_{26}H_{20}N_6O_6$.
Procente: N 16.40.
Gef. » » 16.16.

o-Dinitrodibenzyldiformylbenzidin,

$NO_2 . C_6H_4 . CH_2 . N(CHO) C_6H_4 . C_6H_4 . N(CHO) CH_2 . C_6H_4 . NO_2$.

Wenn das *o*-Dinitrodibenzylbenzidin mit dem zehnfachen seines Gewichtes Ameisensäure sechs Stunden hindurch erhitzt wird, so scheidet sich dieser Körper in krystallinischem Zustande aus. Er kann durch Umkrystallisiren aus heissem Eisessig gereinigt werden. Die Ausbeute beträgt ungefähr 60 pCt. Er ist ein grauer krystallinischer Körper, in heissem Alkohol, Benzol, Aether und Schwefelkohlenstoff unlöslich, löslicher aber in heissem Chloroform. Aus der Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird der Körper durch Wasser unverändert ausgefällt. Schmp. 205°.

Analyse: Ber. für $C_{28}H_{22}N_4O_6$.
Procente: C 65.88, H 4.31, N 10.98.
Gef. » » 65.68, » 4.70, » 10.94.

Diphenylenbisdihydrochinazolin,

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\ NH . CH\end{matrix}>N . C_6H_4.$$

Dieser Körper wird durch Reduction der Diformylverbindung durch Zinkstaub und Eisessig erhalten. Während der Reduction darf

die Temperatur nicht über 20° steigen. Sobald beim weiteren Zusatz von Zinkstaub keine Erhöhung der Temperatur eintritt, ist die Reaction zu Ende. Das essigsaure Zink wird dann abfiltrirt und gewaschen. Das klare Filtrat liefert durch Behandlung mit concentrirter Salzsäure das Chlorhydrat, das durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt werden kann. Das Filtrat kann auch mit einer kleinen Menge Ammoniak behandelt und die klare Lösung gekocht werden. In dieser Weise wird das Chinazolin als hellgelbes krystallinisches Pulver ausgefällt. Dieses enthält aber etwas Zink, das nicht durch Umkrystallisiren aus Nitrobenzol abgetrennt werden kann. Aus letzterem Mittel erhält man die Verbindung in der Form von gelbweissen krystallinischen Tafeln, die in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich sind. Schmp. über 300°. Sie ist auch in Eisessig löslich, aus welcher Lösung Mineralsäuren die entsprechenden Salze ausfällen. Diese sind in heissem Wasser löslich.

Analyse: Ber. für $C_{28}H_{24}N_4$.
Procente: C 80.77, H 5.77.
Gef. » » 80.97, » 5.50.

p-Diphenylenbisdihydrochinazolinchlorhydrat, $C_{28}H_{24}N_4 . 2\,HCl$.

Wird in der oben beschriebenen Weise erhalten. Es ist in heissem Wasser löslich, aus dem es sich beim Erkalten in Tafeln ausscheidet. Es ist auch löslich in heissem Alkohol und unlöslich in concentrirter Salzsäure.

Analyse: Ber. für $C_{28}H_{24}N_4 . 2\,HCl$.
Procente: HCl 14.92.
Gef. » » 15.05.

Platindoppelsalz, $(C_{28}H_{24}N_4 . 2\,HCl)PtCl_4$.

Durch Hinzufügung von Platinchlorid zu der heissen Lösung des Chlorhydrats als gelber krystallinischer Niederschlag erhalten. Es ist in heissem Wasser oder Alkohol sehr wenig löslich.

Analyse: Ber. für $(C_{28}H_{24}N_4 . 2\,HCl)PtCl_4$.
Procente: Pt 23.79.
Gef. » » 23.37.

Liverpool. Chemical Laboratory, University College.

264. E. Ludwig: Ozonhaltige Aldehyde zum Nachweise minimalster Mengen Jod neben Chlor und Brom.

(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des Int. Lyceums Jassy).

(Eingegangen am 20. Mai.)

Es ist eine längst bekannte Thatsache, dass ätherische Oele Ozon aufzunehmen vermögen und es lange Zeit in einem reactionsfähigen Zustande bewahren. Wie aus Folgendem zu ersehen sein wird, dürften die meisten Aldehyde unter gewissen Umständen diese Eigenschaft besitzen und infolgedessen Jod auszuscheiden vermögen. Damit im Zusammenhange dürfte auch eine von Amato[1]) gemachte Beobachtung stehen, die ich auch insofern bestätigen kann, als nicht besonders gereinigtes Chloral bei gewöhnlicher Temperatur Jod aus Jodkalium abzuscheiden vermag, obzwar kein Aldehyd in reinem Zustande direct befähigt ist, eine derartige oxydirende Wirkung auszuüben. Nicht die geringste Jodreaction konnte mit einem Aethanal, Para-Aethanal, Propanal, Methylpropanal, Phenylmethanal erhalten werden, wenn selbe in einem Kohlensäurestrome destillirt wurden, dagegen nach einer von einem Luftstrome begleiteten Destillation genügten wenige Tropfen, um selbst in äusserst verdünnten Lösungen Jodkalium nachweisen zu können.

Bei kleinen Jodmengen ist die Empfindlichkeit der Reaction mindestens der der Nitritreaction gleich zu stellen. Selbst in Lösungen, die einen Theil Jod in 600000 Wasser enthielten, konnte das ausgeschiedene Jod als eine bestehende, blass röthliche Färbung wahrgenommen werden, wenn möglichst wenig farbloser Schwefelkohlenstoff und ein weisser Hintergrund benutzt wurde.

In Anbetracht dieser Empfindlichkeit habe ich auch die allgemeine Verwendbarkeit der Reaction geprüft und gefunden, dass sie mit günstigem Erfolge angewendet werden kann, nur muss die Lösung neutral sein und keine reducirenden Körper, Quecksilbersalze, sowie auch nicht zu grosse Mengen Schwermetalle enthalten.

Als besonderer Vortheil dieser Reaction wäre zu beachten, dass selbst gesättigte Lösungen von jodfreien Bromiden nicht im geringsten reagiren, während das Zugegensein von Jodkalium in einer Verdünnung von $^1/_{50000}$ genügt, um trotz der Bromide die Reaction in Schwefelkohlenstoff deutlich hervortreten zu lassen. Die Nitritreaction versagt bereits in Lösungen von $^1/_{20}$ Bromkalium und $^1/_{20000}$ Jodkalium, somit ist die Ozon-Aldehydreaction etwa 30 mal empfindlicher. Eine ähnliche Reaction dürfte nur die von E. Cook[2]) empfohlene sein, um Jod durch Wasserstoffsuperoxyd und Essigsäure in Freiheit zu setzen.

---

[1]) Jahresber. über die Fortschritte d. Chemie 1875, 473.

[2]) Chem. Soc. 1885, 471.

Sämmtliche bis jetzt untersuchten Aldehyde sind in reinem Zustande ohne Unterschied befähigt, als Reagentien benutzt zu werden, und die dazu nöthige Präparation besteht nur darin, sie der Lufteinwirkung auszusetzen.

1 ccm reines Aethanal in einen 2 Literkolben gegossen, konnte nach einer Stunde schon als Reagenz benutzt werden. Nach tagelangem Aufbewahren trat keine bedeutende Verminderung der Reactionsfähigkeit ein, dagegen nach einem Wasserzusatze zersetzte sich das Reagenz in kürzester Zeit. see errata, V. 29, pt. 4, p. 1636

Paraäthanal, Propanal, Methylpropanal, Phenylmethanal können durch Destillation einer kleinen Menge, oder letztere zwei nur durch Aufkochen in einer Eprouvette sofort reactionsfähig erhalten werden. In diesem Zustande können die normalen Aldehyde monatelang die Reactionsfähigkeit bewahren, ausser dem Methylpropanal, welches schon nach etlichen Stunden eines nochmaligen Aufkochens bedarf.

Wegen der Jodaufnahmefähigkeit der Aldehyde dürfen nur die möglichst kleinsten Mengen zur Anwendung gelangen. Für jede Reaction genügen 2—5 Tropfen, welche vorsichtig zugesetzt werden müssen. Mit Phenylmethanal gelingt die Reaction am besten, wenn 4—8 Tropfen einer Emulsion verwendet werden, die durch Mischen von 10 Tropfen Aldehyd mit 10 ccm Wasser in einem Tropfglase zu erhalten ist.

Zum Nachweise des ausgeschiedenen Jods kann Stärkekleister oder Schwefelkohlenstoff benutzt werden, mit letzterem ist die Empfindlichkeit bedeutend grösser.

Paraldehyd zeigt ein seiner Constitution entsprechendes Verhalten, welches bis zu einem gewissen Grade selbst eine Beurtheilung seiner Reinheit gestattet. Ein aldehydfreier Paraldehyd wirkt in der Kälte nicht sofort, selbst auf concentrirte Jodkaliumlösungen, während aldehydhaltige Präparate sofort oder nach einer in der Kälte bewirkten Sauerstoffaufnahme sogar aus sehr verdünnten Lösungen Jod ausscheiden. Weniger empfindlich gestaltet sich die Reaction, wenn der Paraldehyd mit dem Jodkalium aufgekocht wird; dennoch geben 3 Tropfen eines aldehydfreien Paraldehyds, einer Jodkaliumlösung zugesetzt, nach dem Aufkochen, Abkühlen und Stärkezusatz:

in Lösungen $\frac{1}{30000}$ Jodkalium: sofort eine blaue Färbung,

» » $\frac{1}{50000}$ » : sofort eine blassröthliche Färbung,

» » $\frac{1}{70000}$ » : nach 5 Min. blassröthl. Färbung.

Aldehydhaltige Paraldehyde, die zwar bei gewöhnlicher Temperatur die Reaction bis zur äussersten Empfindlichkeitsgrenze geben können, lassen dieselbe in der Siedehitze verschwinden, um nicht wieder nach dem Abkühlen hervorzutreten. In diesem Falle wird

das in Freiheit gesetzte Jod von dem sich zugegen befindenden Aldehyd wieder aufgenommen. Bei reinem Paraldehyd kann der durch Dissociation frei werdende und in der Lösung sich bildende Ozon-Aldehyd kaum genügen, das Jod in Freiheit zu setzen, wohl aber die Reaction auch zum Verschwinden bringen, wenn der Versuch am Rückflusskühler ausgeführt wird.

Destillationsversuche haben ergeben, dass bei genügender Paraldehydmenge und Verdünnung der Lösung das ganze Jod quantitativ ausgetrieben werden kann. Bei keinem Versuche konnte Jod im Rückstande gefunden werden, wenn 2.02 g Jodkalium in 100 ccm Wasser gelöst mit 6 g reinem Paraldehyd destillirt und gegen Ende ein starker Luftstrom durchgetrieben wurde. Die zurückbleibende Flüssigkeit enthielt immer nur essigsaures Kalium, in dem die Essigsäure durch Ueberführen in basisch-essigsaures Eisen und Essigäther nachgewiesen wurde.

Als jodausscheidendes Agens kann bei diesen Versuchen nur ein energisch oxydirender Körper in Betracht kommen, der durch oder vermittelst der Aldehydoxydation entstanden sein dürfte. Unter diesen Umständen kann nur Ozon oder eine sauerstoffreiche organische Verbindung berücksichtigt werden. Unbedingt drängt sich aber die Annahme auf, dass das Ozon nicht in einem freien, unveränderten Zustande sein kann, denn sonst würde es unbegreiflich erscheinen, wie die Aldehyde — befähigt, selbst Luftsauerstoff aufzunehmen — nicht nur nicht das Ozon in kürzester Zeit zerstören, sondern in grosser Menge sogar zugegen sein können, während verhältnissmässig schwer oxydirbare Körper, wie Schwefelblei und Jodkalium oxydirt werden.

In Anbetracht dieser Verhältnisse wäre ich geneigt, die Existenz einer sauerstoffreichen, organischen Verbindung zu vermuthen, die vielleicht eine gewisse Analogie mit den entsprechenden schwefligsauren Verbindungen der Aldehyde haben könnte. Nach den Ansichten von Traube[1]), Brühl[2]) und besonders A. Wolkovicz[3]) wäre Ozon als Anhydrid der oxygenigen Säure und $K_2O_2O_3$, oxygenigsaures Kalium, als ein dem schwefligsauren Kalium entsprechendes Salz zu betrachten.

Als eine Bestätigung dieser Ansichten wäre auch die Existenzfähigkeit von oxygenigen Derivaten der Aldehyde aufzufassen, zumal Ozobenzol, Ozotoluol und trimolekulare Acetonsuperoxyde erhalten wurden.

Weitere Versuche, die ich unternommen habe, um diese Sauerstoffverbindungen näher kennen zu lernen, werden ergeben, inwiefern obige Vermuthungen zulässig sind; einstweilen wären schon mehrere Beobachtungen zu verzeichnen, die mit dieser Ansicht gut übereinstimmen.

---

[1]) Diese Berichte 26, 1476.
[2]) Diese Berichte 28, 2847.
[3]) Zeitschr. f. anorg. Chem.

265. C. F. Cross, E. J. Bevan und Claud Smith: Die Constitution der Cellulosen der Cerealien.

(Eingegangen am 16. Mai.)

Die Cellulosen des Strohs der Cerealien, wie sie durch die energische alkalische Behandlung bei der Papierfabrication isolirt werden, sind durch das Vorhandensein grosser Mengen von Furfurol liefernden Kohlehydraten charakterisirt. Die Natur dieser Gewebebestandtheile haben wir früher[1]) in allgemeinen Zügen in früheren Mittheilungen erörtert, in welchen wir die Ansicht vertraten, dass diese Gruppe von Furfuroïden eine Reihe von Uebergängen von den Hexosen zu den Pentosen darstelle. Wir haben seitdem ein langwieriges Studium der verschiedenen hydrolytischen Behandlungsweisen durchgeführt in der Absicht, diese Verbindungen abzuscheiden und zu isoliren.

Nachdem wir die Bedingungen der Behandlung mit Säuren festgestellt hatten, welche eine scharfe und fast quantitative Aufspaltung der Cellulose in die zwei Gruppen hervorruft, a) eine Cellulose (unlöslich) von normalen Eigenschaften und b) die »Furfuroïde« in Lösung und in einem Zustande molekularer Einfachheit, waren wir im Stande, die letzteren Substanzen innerhalb bestimmter Grenzen zu charakterisiren.

Wir geben hier einen kurzen Bericht über unsere Untersuchungen, welche ausführlicher in einer gleichzeitig dem Journal of the Chemical Society (London) eingesandten Abhandlung beschrieben sind.

Die wahrscheinlichste Schlussfolgerung, welche wir aus unseren Resultaten ziehen konnten, ist die, dass das fragliche Furfuroïd ein Pentosemonoformal der Formel

$$C_5H_8O_3<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>CH_2$$

darstellt.

Eine solche Verbindung von der empirischen Formel $C_6H_{10}O_5$ trägt der gegenwärtigen Uebereinstimmung der Ansichten Rechnung[2]), welche in Bezug auf die Identität dieser Gruppe von Furfurol liefernden Kohlehydraten ausgesprochen worden sind, da sie einerseits eine nahe Verwandtschaft zu den Pentosen und Pentosanen aufweist, von diesen aber sich unterscheidet in Beziehung auf die charakteristischen Reactionen, und auf der andern Seite viele Merkmale der Oxycellulosen besitzt. Die Verbindung ist (in ihrer Celluloseform) ihrer Wirkungsweise nach eine Oxycellulose wegen der Verdoppelung der CO-

[1]) Diese Berichte **26**, 2520; **27**, 1061; **28**, 1940, 2604. Chem. Soc. J. **65**, 472; **67**, 433. Journ. Amer. Soc. 1896, 8.

[2]) Tollens, Kohlenhydrate [2] 60.

Gruppe des Hexosecomplexes, aber in dem Zustand, in welchem wir sie isolirt haben, d. h. als ein Product der sauren Hydrolyse, bleibt das so durch intramolekulare Verschiebung oxydirte endständige Kohlenstoffatom, obgleich es aus der Kohlenstoffkette herausgespalten wird, doch durch Sauerstoffbindung mit dem gleichzeitig resultirenden Pentoserest verbunden.

Es ist wohl nicht nöthig, die physiologische Bedeutung einer molekularen Umwandlung der genannten Art besonders hervorzuheben. Es lässt sich aus vielen Gründen annehmen, dass die wichtigere von den secundären Umwandlungen der Hexosen, insbesondere der Mechanismus der Verholzung, die Bildung einer zweiten CO-Gruppe in der C_6-Kette hervorruft, und die Resultate unserer Untersuchungen hätten vielleicht aus a priori angestellten Betrachtungen vorausgesagt werden können. Es ist jedoch befriedigender, auf dem Wege experimenteller Beweisführung zu solchen Schlussfolgerungen zu gelangen.

Wir lassen im Nachstehenden eine kurze Skizzirung der Resultate unserer experimentellen Untersuchung folgen.

Methoden der Hydrolyse: Die in Rede stehenden Cellulosen lösen sich in concentrirter Schwefelsäure, doch wird der Lösungsvorgang durch secundäre Veränderungen complicirt. Mit Säuren der Reihe H_2SO_4, $2H_2O$ — H_2SO_4, $3H_2O$ erhält man farblose Lösungen. Beim Verdünnen wird eine Cellulose (Hydrat) von normaler Zusammensetzung niedergeschlagen, während die Furfuroïde in der Lösung zurückgehalten werden.

Es bietet keine Schwierigkeiten bei Operationen in kleinem Maassstabe, die beiden Gruppen von Bestandtheilen in soweit von einander zu trennen, dass von der gesammten Furfurolmenge, welche aus der ursprünglichen Cellulose erhalten werden kann (12.5 pCt.), 90 bis 95 pCt. von den sauren Lösungen nach Abfiltriren der Cellulose geliefert werden. Die Menge dieser letzteren beträgt zwischen 60 und 70 pCt. der ursprünglichen Substanz, und in Zusammensetzung und Eigenschaften ist sie im Wesentlichen identisch mit dem auf ähnliche Weise aus Baumwollcellulose hergestellten Hydrat. Bei der Ausführung dieser Reaction mit einer Substanzmenge von 200—1000 g waren die erhaltenen Resultate weniger zufriedenstellend, und bei sorgfältiger Prüfung fanden wir, dass die Resultate durch geringe Abweichungen in der Zusammensetzung der Säure, in der Temperatur und der Dauer der Einwirkung wesentlich beeinflusst werden. Die beschriebene Methode wurde daher verlassen und durch einen Process von viel grösserer Einfachheit ersetzt, welcher übereinstimmende Resultate liefert und eine nahezu quantitative Trennung der beiden Gruppen von Bestandtheilen ermöglicht.

Der Process besteht darin, dass man die Cellulose mit einer sehr verdünnten Säure (1 pCt. H_2SO_4) bei hoher Temperatur (3 Atm.

Druck) während kurzer Zeit (30 Min.) digerirt. Die günstigsten Bedingungen der Einwirkung wurden durch eine Reihe von Versuchen festgestellt, bei welchen alle wesentlichen Factoren der Reihe nach variirt wurden. Die schliesslich eingehaltenen Bedingungen waren die folgenden:

1 Gewichtstheil Cellulose und 6 Th. einprocentiger Schwefelsäure werden in einem Autoclaven bis auf 3 Atm. Druck erhitzt und bei diesem höchsten Druck 15 Minuten lang weiter erhitzt.

Die Producte dieser Behandlung sind:

a) Eine unzersetzte Cellulose von schwach grauer Farbe, deren Gewicht 66—70 pCt. der ursprünglichen Substanz beträgt, und welche enthält: C 45.2, H 5.6 pCt. Sie liefert beim Kochen mit Salzsäure vom spec. Gewicht 1.06 1 pCt. Furfurol, während die ursprüngliche Cellulose 12—13 pCt. giebt.

b) Eine blass gefärbte Lösung der furfuroïdartigen Bestandtheile der ursprünglichen Cellulose, von welchen 90—95 pCt. der Gesammtmenge in Lösung gegangen sind.

Wir wollen nun in Kürze die Versuche und Analysen beschreiben, durch welche diese letzteren bestimmt worden sind.

1. Die Abwesenheit von Hexosegruppen zeigt sich durch die Resultate der Oxydation mit Salpetersäure. Säuren mit 6 Atomen Kohlenstoff werden dabei nicht erhalten.

2. Dass die in Lösung befindliche Verbindung sich in einem Zustande von molekularer Einfachheit befindet, geht aus den hohen Zahlen hervor, welche beim Kochen mit Fehling'scher Lösung erhalten werden. Wenn man das Reductionsvermögen der Dextrose = 100 setzt, so beträgt dasjenige dieser Verbindungen 120—130 pCt. (auf den gesammten Gehalt der Lösung an Trockensubstanz berechnet). Diese Zahlen deuten ferner auf eine Pentose oder ein Pentosederivat hin.

3. Osazone. Man erhält unter den gewöhnlichen Reactionsbedingungen reichliche Mengen von Osazonen, d. h. 30—40 pCt. des Gewichts der in Lösung befindlichen festen Substanz. Während der ersten Minuten der Einwirkung bildet sich eine braune ölige Verbindung (Hydrazon); diese scheidet sich ab, und beim fortgesetzten Erhitzen bildet sich das Osazon, welches sich in citronengelben Massen absetzt. Bei der fractionirten Krystallisation liegen die Schmelzpunkte der Fractionen zwischen 146 und 153°. Die Analysen ergaben übereinstimmende Daten, von welchen die folgenden Zahlen die Mittelwerthe darstellen:

Analyse: Ber. für Pentosazon, $C_5H_8O_3(N_2HC_6H_5)_2$.

Procente: C 62.2, H 6.1, N 17.1.

Gef. » » 62.5, 62.3, » 6.4, 6.3, » 17.1, 17.3.

Diese Zahlen beweisen die Identität unseres Osazons mit einem Pentosazon und seine Eigenschaften und die Ausbeute an der Ver-

bindung deuten darauf hin, dass das Xylosazon vorliegt. Es erschien daher höchst wahrscheinlich, dass die Lösung Xylose enthält.

Die Reaction mit Phloroglucin in Gegenwart von Salzsäure ist jedoch verschieden von derjenigen der Pentosen, die beim Erwärmen auftretende Färbung ist tiefviolet.

4. Nachdem alle Versuche, aus der vorher mit Baryumcarbonat neutralisirten, filtrirten und zum Syrup eingedampften Flüssigkeit eine Krystallabscheidung zu erhalten, fehlgeschlagen waren, wurde die Lösung zur Trockne gebracht und der amorphe, gummiartige Rückstand bei 105° weiter getrocknet. Darauf wurde er mit folgendem Resultat analysirt:

Analyse: Ber. für $C_6H_{10}O_5$.
Procente: C 44.44, H 6.17.
Gef. » » 44.2, 44.5, » 6.7, 6.3.

Furfurolbestimmungen ergaben Zahlen, welche zwischen 39.5 und 42.5 schwankten.

5. Verschiedene Oxydationsversuche wurden mit dem Product vorgenommen, von denen einer specifische Anzeichen für die Identität der Verbindungen ergab. Beim Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd im Verhältniss von 1 Mol. H_2O_2 auf 1 Mol. $C_6H_{10}O_5$ wurde Aufschäumen beobachtet; beim Erwärmen machte sich ein starker Geruch nach Formaldehyd bemerkbar. Die Oxydation wurde darauf in einem Kolben ausgeführt, welcher mit einem Kali-Absorptionsapparat und dazwischengelegter Trockenröhre verbunden war.

Die Bestimmungen der gebildeten Kohlensäure ergaben folgende Zahlen:

CO_2 19.5, 20.5, 20.1 pCt. der Substanz.

Das Wasserstoffsuperoxyd wurde in verschiedenen Verhältnissen im Ueberschuss zugesetzt, und zwar 3 bis 5 Mol. H_2O_2 auf 1 Mol. $C_6H_{10}O_5$, dabei blieb jedoch die Menge der gebildeten Kohlensäure annähernd constant.

Für eine Verbindung von der empirischen Formel $C_6H_{10}O_5$ und der durch die allgemeine Formel $C_5H_8O_3{<}\overset{O}{\underset{O}{}}{>}CH_2$ ausgedrückten Constitution berechnet sich die Ausbeute an Furfurol auf $\frac{150}{162}$ vom Gewicht der Pentose, welche sich in der ersten Phase der condensirenden Einwirkung der Säure bilden müsste. Die so berechnete Menge beträgt 44.4 pCt. und wir erhalten 39—42 pCt., was für eine Reaction dieser Art eine zufriedenstellende Uebereinstimmung bedeutet.

Nach dem Neutralisiren und Filtriren enthält die Lösung nur Spuren von Baryumverbindungen.

Wenn die Oxydation des Formaldehydrestes zu Kohlensäure quantitativ verliefe, so müsste die an letzterer erhaltene Menge 27 pCt.

betragen ($C_6H_{10}O_5$ liefert CO_2). Wir erhalten 20—21 pCt., was für eine Oxydationsreaction eine hinreichend nahe Uebereinstimmung mit der Theorie bedeutet.

Um die oben ausgesprochene Anschauung über die Constitution unserer Verbindung zu prüfen, wurden auch noch andere Reactionen und Zersetzungen mit derselben vorgenommen, deren Resultate die Annahme stützen, dass thatsächlich ein Pentosemonoformal vorliegt.

Es ist uns bisher nicht gelungen, die Synthese des Formaldehyds mit einer Pentose durchzuführen. Schulz und Tollens wenden bei der Darstellung der Formalderivate von Polyhydroxyverbindungen (Alkoholen) als Condensationsmittel Salzsäure bei Siedehitze an[1]).

Diese Bedingungen sind offenbar bei den Pentaldosen ungeeignet, es erübrigt mithin noch eine Methode ausfindig zu machen, welche es gestattet, dieselben mit Formaldehyd zur Reaction zu bringen. Mit Ameisensäure dagegen scheint bei Gegenwart von Salzsäure schon bei Temperaturen, welche tiefer liegen als die, bei denen die Aldose angegriffen wird, Reaction stattzufinden.

Die Producte sind zwar nicht isolirt worden, doch sind sie charakterisirt durch die tief purpurrothe Färbung mit Phloroglucin, welche man mit den Furfuroïden der Cellulosen der Cerealien erhält. Es verdient bemerkt zu werden, dass Tollens[2]) durch Einwirkung von Permanganat auf Stärke ähnlich charakterisirte Verbindungen erhalten hat.

Die Producte hat er zwar nicht isolirt, doch erhielt er sie in einer Lösung, »die starke Furfurolbildung zeigte beim Destilliren mit Salzsäure« und die auch Milchsäure und Ameisensäure enthielt. Diese Untersuchung von Tollens war unternommen worden, um die Art der Bildung von Pentosen aus Hexosen aufzuklären; er ging dabei von der jetzt allgemein acceptirten Annahme aus[3]), dass sie in dieser Weise in der Pflanze entstehen, d. h. durch einen secundären Umwandlungsprocess und nicht als directe Assimilationsproducte.

Die Resultate, zu denen wir jetzt gelangt sind, stehen in Uebereinstimmung mit dieser Ansicht und geben in einfacher Weise Aufschluss über den Mechanismus der Umwandlung, für welchen bisher eine Erklärung nicht gegeben worden ist.

New Court, London W. C.

---

[1]) Ann. d. Chem. **289**, 20. [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, 2.

[3]) De Chalmot, diese Berichte **27**, 2723; E. Fischer, diese Berichte **27**, 3230.

266. W. v. Miller und Jos. Plöchl: Zur Stereochemie der Stickstoffverbindungen.

[Mittheilung aus dem chemischen Laborat. der k. T. Hochschule zu München.]

(Eingegangen am 20. Mai.)

Wir waren vor einiger Zeit in der Lage, das erste Beispiel zweier stereomerer Anilverbindungen zu beschreiben[1]). Bei diesem einen Beispiel durfte es indess nicht bleiben bei der Tragweite, welche die Existenz solcher Verbindungen für die Theorie der Stickstoffisomerie beansprucht[2]).

Wir bemühten uns also, noch weitere solche Verbindungen darzustellen. Hierbei war es nöthig, nicht allein in der Wahl der Amine und Aldehyde zu variiren, sondern auch ausserdem ein ganz besonderes Augenmerk auf die Bedingungen zu richten, unter denen dieselben am Besten in Combination gebracht werden können. So empfiehlt es sich das eine Mal die Condensation in wässriger, ein andermal in ätherischer oder alkoholischer Lösung vorzunehmen; bald ist Zufuhr von Wärme nöthig, bald Temperaturerniedrigung geboten, oder es wird die Gegenwart von Condensationsmitteln — unter denen sich die Mineralsäuren am besten bewährten — erforderlich. Bei all diesen Geduldsproben ist es schliesslich noch ein glücklicher Zufall zu nennen, wenn man auf ein stereomeres Paar von Anilverbindungen stösst.

Seit unserer ersten Mittheilung ist es uns nun geglückt, noch ein weiteres Paar solcher stickstoffstereomerer Körper festzustellen und zu charakterisiren; es ist das die Anhydroverbindung aus *p*-Anisidin und Propionaldehyd.

Die Darstellung der zwei stereomeren Formen wird bewerkstelligt durch Wechselwirkung von Propionaldehyd und Anisidin in alkoholischer resp. wässriger Lösung ohne Condensationsmittel.

Die ausführliche Beschreibung dieser Körper soll einer späteren Mittheilung vorbehalten sein, für heute möchten wir uns die Aufmerksamkeit unserer Fachgenossen noch für einen anderen Fall von Stickstoffisomerie erbitten, der, wiewohl in der Literatur als möglich berührt[3]), bislang nicht hat constatirt werden können.

Die von Hantzsch und Werner in ihren ersten Publicationen[4]) über stereoisomere Stickstoffverbindungen für möglich gehaltene Asymmetrie des Stickstoffs bei Derivaten der allgemeinen Form $NR'R''R'''$, welche sich in dem Auftreten enantiomorpher, also optisch isomerer Formen äussern müsste, hat sich bisher niemals feststellen lassen,

[1]) Diese Berichte **27**, 1296. [2]) Diese Berichte **25**, 2025.
[3]) Diese Berichte **28**, 20.
[4]) Diese Berichte **23**, 20 und 28; **23**, 1253.

da es trotz eifrigsten Suchens von verschiedenen Seiten[1]) niemals gelang, zwei Stickstoffverbindungen von obigem Typus zu finden, deren Isomerie zweifellos auf die Configuration der Substituenten des Stickstoffes zu diesem bezogen werden durfte. Wir haben nun ein solches Paar gefunden und seine Inactivität constatiren können. Dieses Ergebniss lässt eine vorurtheilslose Betrachtung ganz natürlich erscheinen.

Wenn nämlich im Ammoniak die drei Wasserstoffatome mit dem Stickstoffatom in einer Ebene liegen, was bei symmetrischer Vertheilung der besten Raumausnutzung entspricht, so ist beim Ersatz der Wasserstoffatome durch andere Substituenten in Folge von Anziehung oder Abstossung zwar eine Verschiebung derselben innerhalb dieser Ebene denkbar, es ist aber nicht wahrscheinlich, dass sie aus der Ebene heraustreten. Werner hat daher auch später seine ursprüngliche Ansicht verlassen und in seinen Beiträgen zur Theorie Affinität und Valenz (Vierteljahrsschrift der Züricher naturforschenden Gesellschaft, Bd. 36) entwickelt, dass ein asymmetrisches dreiwerthiges Stickstoffatom nicht in demselben Sinne bestehen kann, wie ein asymmetrisches Kohlenstoffatom. Dieser Ansicht hat sich kurz darauf auch Hantzsch[2]) angeschlossen, so dass schon vor dieser unserer Arbeit die Hypothese eines asymmetrischen Stickstoffatoms als im Allgemeinen verlassen gelten durfte. Für ringförmige Gebilde hat dieselbe indess Ladenburg neuerdings in Betracht gezogen[3]).

Die Analogie zwischen Kohlenstoff- und Stickstoffisomerie ist daher keine durchgreifende. Sie besteht bei dreiwerthigem Stickstoffatom nur zwischen den Verbindungen vom Typus:

$$\begin{matrix} X.C.Y \\ R'.\ddot{C}.R'' \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} X.\ddot{C}.Y \\ N.R' \end{matrix}$$

also bei Doppelbindung und hat daher nur für diesen Fall Geltung. Erst beim fünfwerthigen Stickstoffatom tritt die Analogie in einem vereinzelten Fall auch nach der Richtung auf, dass eine Verbindung, das Isobutylpropyläthylmethylammoniumchlorid, gefunden wurde, die sich in zwei Formen von entgegengesetztem Drehungsvermögen, also in enantiomorphen Formen zeigt[4]).

Bei unseren Stickstoffverbindungen werden demnach von den drei mit Stickstoff verbundenen Gruppen die eine Gruppe einmal mit der zweiten, das andere Mal mit der dritten Gruppe in Nach-

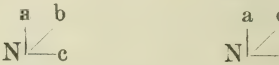
---

[1]) Kraft, diese Berichte **23**, 2780; Behrend und König, Ann. d. Chem. **263**, 177; Le Bel, Compt. rend. **112**, 11.

[2]) Diese Berichte **24**, 3511. [3]) Diese Berichte **26**, 862 ff.; **27**, 853.

[4]) Le Bel, Notice sur les travaux scientifiques, Paris 1891, S. 13. Walden-Bischoff, Stereochemie 1894, S. 126.

barstellung sich befinden, wie dieses beistehendes Schema zum Ausdruck bringt.



Offenbar wird aber eine derartige wechselnde Fixirung der Valenzen nur unter ganz besonders günstigen Verhältnissen, — beim Zusammentreffen ganz bestimmter Eigenschaften der Gruppen a b c zu Stande kommen können. Bei den von uns aufgefundenen Verbindungen dieser Art, die substituirte Amidoaldehyde darstellen, scheinen nun diese Bedingungen gegeben zu sein. Das Annäherungsbestreben des Aldehydsauerstoffs zum Wasserstoff der Imidgruppe tritt in Concurrenz mit der zum Phenylrest, in den er zur Chinaldinbildung eingreifen möchte.

Diese Verbindungen entstehen bei Einwirkung von Acet- oder Propionaldehyd auf asym. *m*-Xylidin in salzsaurer Lösung. Der Reactionsverlauf ist ganz verschieden, je nachdem man in neutraler, alkalischer oder saurer Lösung operirt. Bringt man Acetaldehyd und asym. *m*-Xylidin in alkalischer oder auch in ätherischer Lösung zusammen, so entsteht die einfache Schiff'sche Base, das Aethyliden-*m*-xylidin, $CH_3 . CH : N C_6H_3(CH_3)_2$; führt man dagegen die Reaction in warmem Wasser durch, so entsteht die secundäre bimolekulare Aethylidenbase von der Form $\begin{matrix} C_6H_3(CH_3)_2 . NH . CH . CH_3 \\ \diagdown \\ C_6H_3(CH_3)_2 N : CH . CH_2 \end{matrix}$ [1]) bewirkt man aber die Condensation bei Gegenwart von Salzsäure, so bildet sich durch Zusammentritt von 1 Mol. *m*-Xylidin mit 2 Mol. Acetaldehyd die Base $\begin{matrix} C_6H_3(CH_3)_2 . NH . CH . CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CHO \end{matrix}$. Diese Base tritt nun in zwei Formen auf, deren Darstellung im experimentellen Theile beschrieben ist. Diese zwei Formen zeigen die gleiche empirische Formel und das gleiche Molekulargewicht, dagegen verschiedene physikalische Eigenschaften (Schmelzpunkt, Krystallform). Prägnante Unterschiede beobachtet man auch in ihrem chemischen Verhalten, so dass Dimorphismus wohl nicht vorliegen dürfte. Sie lassen sich in einander überführen.

Ihre Isomerie kann aus nachfolgenden Erwägungen nicht auf eine verschiedene chemische Constitution bezogen werden.

Die Basen entstehen, indem zwei Moleküle Acetaldehyd mit einem Molekül Xylidin zusammentreten. Zweifellos hat sich aus den

[1]) Diese Base sollte in 2 stereomeren Formen auftreten, wir haben aber bisher nur eine finden können.

zusammengebrachten Ingredienzien zunächst die einfache Schiff'sche Basis gebildet: $CH_3 . CH : N . C_6H_3(CH_3)_2$, die dann mit Acetaldehyd in Vereinigung getreten ist. Diese Vereinigung konnte nach zwei Richtungen erfolgen, entweder so:

I. $\begin{matrix} CH : N . C_6H_3(CH_3)_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$ oder so: II. $\begin{matrix} CH_3 . CH . NH . C_6H_3(CH_3)_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ HC : O \end{matrix}$

Beiderseits liegt eine Aldolsynthese vor, wobei wir die Gruppe $: N . C_6H_3(CH_3)_2$ die Function des Aldehydsauerstoffs ausüben sehen, — eine Thatsache, die wir bisher bei allen Untersuchungen auf diesem Gebiete bestätigt gefunden haben. Wenn Form II vorlag, so konnte das durch Reactionen auf den Aldehydsauerstoff nachgewiesen werden. In der That vermochten beide Basen Silberoxydammoniak zu reduciren und mit Hydroxylamin Oxim zu bilden. Am interessantesten gestaltete sich der Versuch, diese Aldehydbasen wieder mit Amin zu condensiren, denn wenn das mit asym. *m*-Xylidin geschah, so musste man zur dimolekularen Base von der Form

$$\begin{matrix} CH_3 . CH . NH . C_6H_3(CH_3)_2 \\ | \\ CH_2 . CH : N . C_6H_3(CH_3)_2 \end{matrix}$$

gelangen, die auf anderem Wege (s. o.) schon dargestellt worden war und die den Schmp. 147° zeigte. In der That war diese Base leicht zu erhalten und damit auch gezeigt, dass diese Aldehydbasen auch als Zwischenproducte zu den dimolekularen Alkylidenbasen auftreten können. Mit Salzsäure lässt sich das eine *m*-Xylidin wieder wegnehmen und man kommt so von den dimolekularen Basen zu den Aldehydbasen zurück. Ueberhaupt wird man gewahr, welch ausserordentliche Aehnlichkeit die Schiff'schen Basen mit den Aldehyden haben, aus denen sie entstanden sind.

In neutralen Lösungen treten diese Basen gleich den Aldehyden häufig im Sinne der Aldolcondensation zusammen, dimolekulare Alkylidenbasen bildend, und in saurer Lösung combinirt sich der Aldehyd mit der Schiff'schen Basis wie mit seines Gleichen — die Aldehydbase bildend — und dabei zeigt sich überdies, dass der doppelt gebundene Stickstoff der Schiff'schen Base noch reactionsfähiger ist als der Aldehydsauerstoff.

Für die Formel II spricht auch noch die Bildung eines Benzoylderivats, wodurch auf ein secundäres Stickstoffatom hingewiesen wird, das sich in Form II, nicht aber in Form I findet.

Nach allem Dargelegten kann über die gleiche chemische Constitution der beiden Aldehydbasen wohl kein Zweifel mehr bestehen. Da das in ihnen enthaltene asymmetrische Kohlenstoffatom die Ursache

ihrer Isomerie nicht sein kann, weil sonst die Verbindungen drehen müssten, so ist man gezwungen, die Isomerie auf das mit drei verschiedenen Gruppen verknüpfte Stickstoffatom zurückzuführen. Gleichzeitig aber ergiebt sich aus der Inactivität der beiden Formen gegen das polarisirte Licht die Unmöglichkeit einer räumlichen Anordnung der Stickstoffvalenzen. Wir müssen daher die beiden Verbindungen plan auffassen und bringen ihre Isomerie zum Ausdruck, indem wir sie so schreiben:

$$1.\ \begin{array}{l} CH(CH_3) . CH_2 . CHO \\ \dot{N} . C_6H_3(CH_3)_2 \\ H \end{array} \quad \text{und} \quad 2.\ \begin{array}{l} CH(CH_3) . CH_2 . CHO \\ \dot{N} . H \\ C_6H_3(CH_3)_2 \end{array}$$

Der Aldehydrest würde demnach geneigt sein, einmal mit dem Wasserstoff und das andere Mal mit dem Benzolkern in Nachbarstellung zu treten und zwar dürfen wir aus der Leichtigkeit, mit der gerade die eine der beiden Formen (die niedriger schmelzende) in Chinaldin überzugehen vermag, schliessen, dass diese dem Schema 1 entspricht, weil hier die Chinaldinbildung durch die Nachbarstellung des Aldehydrestes und des Benzolkerns begünstigt ist.

Ausser den oben beschriebenen zwei Verbindungen haben wir in ganz der nämlichen Weise auch aus dem Propionaldehyd und asym. *m*-Xylidin eine in zwei Formen auftretende Base erhalten, doch ist dieselbe in erschöpfender Weise noch nicht untersucht.

Uebrigens sind vielleicht die hier von uns beschriebenen Verbindungen nicht einmal die ersten Beispiele einer derartigen Isomerie. Hält man Umschau in der Literatur, so findet man zwei isomere Acetanilide, analoge Toluidverbindungen, isomere Triphenylguanidine u. s. w. Dass hier einfache Dimorphie vorliege, wie man angenommen hat, ist hiernach sehr zweifelhaft geworden, wir halten es vielmehr für möglich, dass auch hier das mit den drei verschiedenen Gruppen verknüpfte Stickstoffatom die Ursache des Auftretens der verschiedenen Formen ist. (s. Lehmann's Molek. Phys. I, 199 und Walden-Bischoff, Stereochemie S. 549.)

Experimenteller Theil.

G. Mozdzynski[1]): *Condensation von Acetaldehyd mit as-m-Xylidin unter verschiedenen Bedingungen.*

In wässriger Lösung.

Erhitzt man obenstehende Ingredienzien in viel Wasser suspendirt längere Zeit auf 70°, so bildet sich ein secundäres dimolekulares Aethylidenxylidin von der Art, wie wir es schon früher beim Aethylidenanilin[2]) beschrieben haben. Die isolirte und gereinigte Base bildet

---

[1]) Dissertation. [2]) Diese Berichte 25, 2021.

schöne farblose Krystalle (sechsseitige Platten) vom Schmelzpunkt 147° und ist leicht löslich in Aether, Methylalkohol, Benzol, Toluol, Chloroform, Mineralsäuren, unlöslich in Wasser und Petroläther, schwer löslich in Alkohol und Essigsäure. Sie ist entstanden, indem 2 Moleküle Aethylidenxylidin aldolartig zusammengetreten sind:

$$C_6H_3(CH_3)_2NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH : N \cdot C_6H_3(CH_3)_2.$$

Das hierzu mögliche Stereomere wurde bislang nicht gefunden, dagegen gelingt es, die einfache Aethylidenxylidinbase von der Form $CH_3 \cdot CH : NC_6H_3(CH_3)_2$ zu erhalten.

In saurer Lösung.

Nimmt man die Condensation von Acetaldehyd und *as-m*-Xylidin in saurer Lösung vor, so entstehen die in der Einleitung besprochenen stereomeren Körper.

Nachdem verschiedene Säuren versucht worden waren, zeigte sich die Salzsäure am geeignetsten.

20 g Xylidin wurden mit der doppelten Menge Salzsäure (conc.), als zur Salzbildung nothwendig ist, übergossen und die so entstehende weisse Masse in 300 g Wasser gelöst und hierzu 15 g Aldehyd zutropfen gelassen. Die Flüssigkeit erwärmt sich schwach, färbt sich etwas gelb, bleibt aber klar. Nach 24stündigem Stehen setzt man ganz wenig Natronlauge (oder Ammoniak) zu, filtrirt von dem hierbei sich abscheidenden Harz und übersättigt dann das Filtrat schwach mit Alkali. Es entsteht eine milchweisse Emulsion und es scheidet sich ein rothgelbes, dickes Oel ab, worauf die ganze Flüssigkeit mit Aether extrahirt wird. Die ätherische Lösung befreit man zum grössten Theil vom Aether und versetzt den Rest mit Petroleumäther bis zur Trübung. Nach einigen Minuten fällt eine gelbliche, krystallisirte Masse aus, die ein Gemenge der zwei stereomeren Basen darstellt. Aus den Mutterlaugen bekommt man nach dem Abdestilliren der Aetherlösungen eine dicke, dunkelrothe Schmiere, die nach einigen Tagen krystallinisch erstarrt und beim Anrühren mit Aether und Petroläther noch beträchtliche Mengen obiger Körper liefert. Die Ausbeute beträgt aus 20 g Xylidin etwa 17 g an Condensationsproducten. Mit grösseren Mengen als 20 g zu arbeiten empfiehlt sich nicht.

Trennung der Isomeren.

Alle Versuche, durch verschiedene Solventien die Trennung zu bewirken, schlugen fehl. Man ist gezwungen, die 2 Körper, welche verschiedene Krystallformen zeigen, rein mechanisch unter Zuhülfenahme der Loupe von einander zu scheiden. Die eine Base schmilzt bei 131° und stellt lange Prismen dar, die andere bei 102° und bildet rhomboëdrische Krystalle.

Löst man das Gemisch in Aether und lässt verdunsten, so fallen zuerst die höher schmelzenden Krystalle aus, die, aus Alkohol nochmals umkrystallisirt, sofort rein erhalten werden. Dann aber fällt ein Gemisch der beiden Basen, wobei allerdings die niedriger schmelzende Base in der Hauptsache vorliegt, aber trotz Wiederholung der Auflösung in Aether und fractionirten Verdunstenlassens nur auf den Schmelzpunkt von 94—97° gebracht werden konnte. Man muss schlechterdings die niedriger schmelzende Base durch mechanisches Auslesen von der höher schmelzenden trennen.

Base vom Schmelzpunkt 102°.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab:

Procente: C 75.86, H 9.11, 9.20, N 7.88, 7.44.

Das würde auf eine Substanz stimmen, in der 2 Moleküle Acetaldehyd mit einem Molekül Xylidin unter Wasserabspaltung zusammengetreten sind.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{17}NO$.

Procente: C 75.39, H 8.90, N 7.33.

Molekulargewicht nach Raoult im Beckmann'schen Apparat und in benzolischer Lösung:

Ber. für $C_{12}H_{17}NO$: 191.

Gef.: 181, 210, 227.

Base vom Schmelzpunkt 131°.

Die Verbrennung gab folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{17}NO$.

Procente: C 75.39, H 8.90, N 7.33.

Gef. » » 75.47, » 9.00, » 7.09, 7.64.

Molekulargewichtsbestimmung, wie oben ausgeführt ergab:

Ber. für $C_{12}H_{17}NO$: 191.

Gef.: 185, 214, 219.

Ein Gemisch der beiden Körper gab folgende Stickstoffbestimmung:

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{17}NO$.

Procente: N 7.33.

Gef. » » 7.55.

Die krystallographischen Bestimmungen wurden von Hrn. Prof. Groth und Hrn. Dr. Eckel in dankenswerthester Weise ausgeführt.

Base vom Schmelzpunkt 102°.

Die Krystalle haben eine kurze prismatische Form und gehören dem monoclinen System an.

Base vom Schmelzpunkt 131°.

Die Krystalle haben eine lange prismatische Form und gehören dem triklinen System an.

Ausserdem ergeben sich Verschiedenheiten im Verhalten zu Solventien: Während die niedriger schmelzende Base leicht löslich ist in Aether, Benzol, Toluol, ist der höher schmelzende Körper hierin schwer löslich. Gleich verhalten sie sich in ihrer Unlöslichkeit in Wasser und Petroläther und ihrer Leichtlöslichkeit in Alkohol, Methylalkohol, Chloroform, Aceton und Säuren.

Aus Obigem ergiebt sich, dass die beiden Basen verschiedene physikalische Eigenschaften und verschiedenes Verhalten gegen Solventien zeigen, aber gleiche empirische Zusammensetzung und gleiche Molekulargrösse aufweisen. Sie sind demnach isomer.

Bei dem Versuche, ihnen verschiedene chemische Constitutionen zuzueignen, kann man nach Maassgabe ihrer Darstellung aus 2 Mol. Aldehyd und 1 Mol. Xylidin, wohl nur 2 Formeln ins Auge fassen; entweder eine Formel:

$$C_6H_3(CH_3)_2N : CH . CH_2 . CHOH . CH_3$$

oder eine Formel:

$$C_6H_3(CH_3)_2NH . CH{<}\begin{matrix}CH_3\\CH_2 . CHO\end{matrix}.$$

Die chemischen Eigenschaften der Körper weisen nun auf die letztere Formel hin.

Die beiden Isomeren reduciren ammoniakalische Silberlösung (i. d. Wärme) und zeigen die Reactionen eines secundären Stickstoffatoms.

Eine Verbindung der ersteren Formel müsste man synthetisch aus Aldol und Xylidin bekommen können, aber der Versuch hat negativ entschieden.

Prüfung der beiden Basen auf die zweite (Aldehyd)-Formel. Nachweis des secundären Stickstoffatoms.

Die Nitrosoreaction trat bei beiden Verbindungen ein, bei der niedriger schmelzenden ein dickes Oel, bei der höher schmelzenden leicht verschmierende Flocken bildend, aber die entstandenen Producte, die sich auch in der Farbe unterscheiden, konnten nicht gereinigt werden.

Acetylverbindungen konnten nicht erhalten werden.

Benzoylverbindung.

Die Base vom Schmelzpunkt 131° nach der Schotten-Baumann'schen Methode in bekannter Weise benzoylirt, ergab Krystalle, die nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol, dem etwas Methylalkohol zugegeben war, gestreckte, schon mit blossem Auge erkennbare Rhomboëder darstellten, die den Schmelzpunkt 157° zeigten.

In Wasser, Aether, Petroläther unlöslich, in warmem Benzol, Toluol und Alkohol schwer löslich, zeigen sie sich leicht löslich in Methylalkohol und Aceton.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab:

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{21}O_2N$.

Procente: C 77.29, H 7.12, N 4.72.

Gef. » » 77.18, » 7.27, » 4.51.

Die Base vom Schmelzpunkt 102° gab dasselbe Benzoylproduct, und da sie sich in der Folge als die labile erwies, so hat das Benzoylchlorid bei ihr offenbar umlagernd gewirkt und sie in die höher schmelzende Basis verwandelt, worauf dann die Benzoylirung erfolgte.

Nachweis der Aldehydgruppe.

Beide Basen reduciren ammoniakalische Silberlösung in der Wärme (die niedriger schmelzende Base leichter als die höher schmelzende). Die Fuchsin-Reaction sowie die mit *p*-Diabenzolsulfosäure versagen.

Oximbildung.

Beide Basen geben das gleiche Oxim beim Zusammenbringen mit salzsaurem Hydroxylamin.

10 g Base werden in der 10fachen Menge Alkohol gelöst und mit etwas mehr als der berechneten Menge salzsauren Hydroxylamins versetzt, welches sich langsam unter Gelbfärbung löst. Nach 1tägigem Stehen wird die Lösung mit dem gleichem Volumen Wasser verdünnt und mit Natriumcarbonat schwach alkalisch gemacht. Nach wenigen Minuten tritt Trübung ein und es beginnt eine weisse Fällung, die durch Reiben der Gefässwände mit einem Glasstab beschleunigt werden kann. Es scheiden sich Krystalle ab, die abgesaugt und aus Alkohol-Methylalkohol umkrystallisirt werden. Man bekommt so grosse rhombische Prismen, die tafelförmig nach der Basis mit einem Brachypinakoïd ausgebildet sind.

In Chloroform, Methylalkohol, Aceton, und Säuren ist der Körper sehr leicht löslich, ebenso in warmem Alkohol, Benzol und Toluol, fast unlöslich in Wasser, Aether und Petroläther.

Der Schmelzpunkt liegt bei 165°. Die Ausbeute ist gut. Aus 10 g Base wurden etwa 7 g des Condensationsproductes erhalten, (berechnet 11 g).

Seiner Zusammensetzung nach konnte der Körper ein Oxim:

$$C_6H_3(CH_3)_2NH\,.\,CH{<}\begin{matrix}CH_3\\CH_2\,.\,CH:N\,.\,OH\end{matrix}$$

oder ein Pyrazolabkömmling von der Formel

$$\begin{array}{l} C_6H_3(CH_3)_2\,.\,\underset{\underset{\displaystyle N}{\diagdown}}{\underset{\cdot}{N}}{-}\underset{\underset{\displaystyle CH_2}{\diagup}}{\underset{\cdot}{CH}}\,.\,CH_3 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad CH \end{array}$$

sein. Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gab folgende Zahlen.

Analyse: Ber. Proc. C 68.74, 70.09, H 9.35, 9.12, N 14.38, 13.69.
Analyse: Ber. für Oxim: $C_{12}H_8N_2O$. see errata
Procente: C 69.90, H 8.74, N 13.59. V. 29, pt. 4
Analyse: Ber. für Pyrazol: $C_{12}H_{15}N_2$.
Procente: C 76.61, H 8.48, N 14.91. p. 1636

Die Analyse weist demnach auf das Oxim hin, wofür auch das Ausbleiben der von Knorr[1]) für Pyrazole vorgeschlagenen Reactionen spricht. Die Reactionen mit Phenylhydrazin Nitrobenzhydrazid[2]) mit Amidoguanidin und Semicarbazid bleiben bei beiden Basen aus.

Höchst interessant und charakteristisch für die Aldehydgruppe erscheint, dass dieselbe wieder befähigt ist, mit primären Aminen Schiffsche Basen zu erzeugen.

Wenn man z. B. eine der Basen mit *as*-Metaxylidin condensirt, so bildet sich die dimolekulare Aethylidenxylidinbase vom Schmp. 147°, welche man auf anderem Wege — wie eingangs gezeigt — in einer Operation durch Zusammenbringen von Acetaldehyd mit Xylidin in warmer wässriger Lösung erhält.

$$\begin{matrix} C_6H_3(CH_3)_2NH\,.\,CH\,.\,CH_3 \\ \cdot \\ CH_2\,.\,CHO \end{matrix} + C_6H_3(CH_3)_2NH_2$$

$$= C_6H_3(CH_3)_2NHCH(CH_3)\,.\,CH_2\,.\,CH:N\,.\,C_6H_3(CH_3)_2 + H_2O.$$

Es können demnach diese Aldehydbasen als intermediäre Producte bei Bildung der dimolekularen Aethylidenxylidinbase aufgefasst werden. Umgekehrt lässt sich die dimolekulare Base durch Zusammenstehen mit Salzsäure unter Abspaltung von Xylidin in die Aldehydbase überführen. Bemerkenswerth ist hierbei, dass die Base vom Schmp. 102° resultirt. Es hat also mit der Abspaltung des Xylidins durch Salzsäure gleichzeitig auch ein Uebergang der höherschmelzenden Basis in die niedriger schmelzende stattgefunden. Die Darstellung der dimolekularen Basen geschieht, indem man 2 g einer der Aldehydbasen mit etwa der doppelten molekularen Menge *as-m*-Xylidin in einem halben Liter Wasser zusammenbringt, wobei nicht Lösung, sondern Suspension eintritt und 2—3 Stunden unter fleissigem Schütteln auf 90° erwärmt. Es scheidet sich am Boden des Gefässes ein dickes rothes Oel ab, aus dem man die bimolekulare Aethylidenbase vom Schmp. 147°, durch Extrahiren mit Aether erhalten kann.

Wie mit Xylidin lassen sich die Basen auch mit anderen Aminen condensiren, wobei man immer das gleiche Condensationsproduct erhält, nur mit dem Unterschied, dass die niedriger schmelzende bei Weitem leichter, als die höher schmelzende reagirt.

Mit Anilin z. B. condensirt giebt es ein Product, das aus Alkohol in schönen weissen seidenglänzenden Nadeln ausfällt vom Schmp. 94

---

[1]) Diese Berichte 26, 100.

[2]) Curtius, Journ. f. prakt. Chem. 51, S. 172.

bis 95° und der Formel $C_6H_3(CH_3)_2NH.CH(CH_3).CH_2.CH:N.C_6H_5$ entspricht.

Mit Anisidin erhält man in gleicher Weise Nadeln vom Schmp. 118 bis 119°.

Umwandlung der Aldehydbasen in einander.

Die Ueberführung der niedriger schmelzenden Base (vom Schmelzpunkt 102°) der labilen Form in die höher schmelzende Base (vom Schmp. 131°) gelingt schon theilweise durch einfaches Umkrystallisiren, durch Erwärmen mit Wasser, durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt (dabei Chinolinringbildung), durch Auflösen in verdünnter Salzsäure, Stehenlassen damit und nachfolgendes Ausfällen mit Natronlauge. Vollständige Ueberführung wird nur beim Benzoyliren erreicht.

Die stabile Form vom Schmp. 131° lässt sich nicht direct in die labile (niedriger schmelzende) Form überführen. Dies gelingt aber, wie schon erwähnt, auf indirectem Wege. Sie wird mit Xylidin zu dem bimolekularen Aethylidenxylidin condensirt und dann durch Stehenlassen mit Salzsäure (unter Abspaltung von Xylidin) zu der labilen Basis zerlegt.

Wenn man die Base vom Schmp. 102° 3 Stunden lang über ihren Schmp. erhitzt, so bildet sich eine bedeutende Menge von *o-p*-Dimethylchinaldin; die höher schmelzende Basis bleibt unter den gleichen Verhältnissen fast unverändert.

Beim Kochen mit Salzsäure findet bei der niedriger schmelzenden starke, bei der höher schmelzenden sehr geringe Chinaldinisirung statt.

Als Gesammtergebniss aller vorstehenden Experimente erscheint die Thatsache, dass die beiden Aldehydbasen sich prägnant von einander unterscheiden, dass aber diese Unterschiede sich nicht auf die chemische Constitution zurückführen lassen, demnach auf einer verschiedenen Configuration beruhen müssen, wofür auch die Eigenschaften dieser Isomeren sprechen.

Endlich mag noch angefügt werden, dass unter Umständen neben den genannten beiden Aldehydbasen noch ein dritter Körper entsteht, der in kleinen Blättchen krystallisirt und den Schmp. 55—60° zeigt. Nach Verhalten und Analyse dieses übrigens noch nicht genügend untersuchten Körpers dürfte ein Condensationsproduct von Xylidin mit mehreren Molekülen Aldehyd vorliegen.

267. Carl Goldschmidt: Ueber die Einwirkung von Formaldehyd auf *as*-Methylphenylhydrazin in saurer Lösung.

(Eingegangen am 28. Mai.)

Lässt man auf unsymmetrisches Methylphenylhydrazin in salzsaurer Lösung Formaldehyd einwirken, so erhält man einen weissen Niederschlag, der in einer halben Stunde dunkelgrün wird; die grüne Färbung tritt beim Erwärmen im Wasserbade sofort ein. Bei längerem Stehen tritt Zersetzung und Braunfärbung ein.

Andere Aldehyde zeigen diese Reaction nicht. Aethylaldehyd bewirkt Rothfärbung.

Es eignet sich also das salzsaure *as*-Methylphenylhydrazin zum Nachweise von Formaldehyd. Die Reaction ist sehr empfindlich.

Lässt man Methylal auf *as*-Methylphenylhydrazin in salzsaurer Lösung einwirken, so entsteht ein grüner Farbstoffbrei, dem sich durch Aether ein gelblich-weisser, bei 217° schmelzender Körper entziehen lässt. Der Farbstoff scheint ein Diphenylmethanderivat zu sein.

2 Theile unsym. Methylphenylhydrazin wurden in überschüssiger, verdünnter Salzsäure gelöst und 3 Theile Methylal zugegeben. Nach 12stündigem Stehen scheidet sich ein dunkelblaugrüner Farbstoffbrei aus Beim Auskochen des getrockneten Farbstoffes mit Aether oder Benzol färbt sich das Lösungsmittel gelb und hinterlässt beim Verdunsten einen gelblich-weissen Körper, der bei 217° schmilzt und aus Alkohol in Nädelchen krystallisirt.

Der Körper hat die Formel $C_{17}H_{20}N_4$.

Analyse: Ber. Procente: C 72.86, H 7.27, N 20.00.
Gef. » » 72.50, 72.78, » 7.26, 7.47, » 20.62, 20.15.

Vielleicht hat er folgende Constitution: $CH_2(C_6H_4N(CH_3).NCH_2)_2$. Den Farbstoff selbst gelang es nicht zu reinigen; in warmem Wasser löslich, ebenso in Alkohol und Eisessig; nicht löslich in Aether.

Er färbt Seide und Wolle schön grün mit blaustichiger Nüance, tannirte Baumwolle grün.

Setzt man Natronlauge zur alkoholischen Lösung des Farbstoffes, so fällt ein gelbbrauner, flockiger Niederschlag aus, die Base des Farbstoffes.

Sowohl die Base als auch der Farbstoff scheinen nicht sehr beständig zu sein.

Nach dem Resultate der Analysen enthält der Farbstoff:

64—65 pCt. C, 6—7 pCt. H, 18 pCt. N;

es entspräche das der Formel $C_{17}H_{18}N_4Cl$.

268. L. Darmstaedter und J. Lifschütz: Beiträge zur Kenntniss der Zusammensetzung des Wollfettes.

[III. Mittheilung.]

(Eingegangen am 28. Mai.)

Da Hr. Lewkowitsch in einer im Journ. of the Soc. of Chem. Ind., Vol. 15, No. 1 publicirten Arbeit die Zusammensetzung des Wollwachses, wenn auch nur in allgemeinen Zügen, streift, sehen wir uns veranlasst, diese dritte Mittheilung bereits jetzt zu veröffentlichen, obschon die Resultate noch nicht bis zum völligen Abschluss gediehen sind.

Zunächst müssen wir auf unsere erste Mittheilung berichtigend zurückkommen. Der dort als Alkohol $C_{10}H_{20}O$ bezeichnete Körper ist, wie sich bei der eingehenderen Untersuchung der Wollfettbestandtheile herausgestellt hat, kein Alkohol, sondern das lactonartige Zersetzungsproduct $C_{30}H_{58}O_3$ einer Säure, die wir im Folgenden näher beschreiben.

Der Irrthum konnte erst dann aufgeklärt werden, als wir die Natur und die Zersetzlichkeit der Säure richtig erkannten und das Lacton aus der Säure hergestellt hatten. Auch bezüglich der Alkoholnatur des Körpers $C_{11}H_{22}O$ liegen begründete Zweifel vor, doch können wir erst später darauf zurückkommen.

Wir haben zur Erzielung einer weiteren fractionirten Zersetzung des Wollfettes die von dem in unserer ersten und zweiten Mittheilung behandelten Theil zurückbleibende Fettmasse nach dem Patente No. 76613 mit Fuselöl behandelt und daraus das Wollwachs hergestellt. Dieses Wollwachs wurde mit einhalb- bis einfach normal alkohol. Kali auf dem Wasserbad in kurzer Zeit völlig verseift. Nach Beendigung der Reaction wurde das Product mit Petroläther, der die abgeschiedenen Alkohole aufnehmen sollte, ausgeschüttelt und durch Verdunsten des Petroläthers ein Gemenge von Körpern gewonnen, das 26 bis 30 pCt. vom angewendeten Wachs ausmachte.

Die zurückbleibende Seifenmasse wurde mit viel Alkohol aufgenommen und gewaschen, bis das Filtrat beim Verdünnen mit Wasser sich nicht mehr trübte.

Die auf dem Filter befindliche Seife ist jetzt schon völlig weiss und fast rein. Die in dem braunen Alkoholfiltrat enthaltene, in Alkohol lösliche Seife ist zunächst durch Wasser in zwei Gruppen getrennt worden, die sich gegenwärtig in Untersuchung befinden und auf die wir bald ausführlicher zurückkommen werden.

I.

Die in Alkohol unlösliche Seife wurde im Vacuum getrocknet, durch Extraction mit Aceton von Alkoholen und Fetttheilen befreit und betrug dann 33 bis 36 pCt. vom angewendeten Wachs.

Sie ist schwer löslich in kochendem Alkohol; die Löslichkeit nimmt aber mit dem Wassergehalt des Alkohols zu, so dass sie in 50procentigem heissen Alkohol leicht löslich ist. Sie krystallisirt daraus in kleinen Blättchen. Beim Verdünnen der Lösung mit viel Wasser fällt die Seife nicht aus. Sie ist auch in Wasser ziemlich leicht löslich, ist aber nur in Gegenwart von Alkohol darin beständig. Die umkrystallisirte Seife ergab bei der Aschenbestimmung wiederholt 7.9 bis 8.1 pCt. Kalium, was auf ein Molekulargewicht der freien Säure von 484 schliessen liess. Die Säure lässt sich nur mit Vorsicht aus der Seife frei machen, da sie meist in das entsprechende Lacton übergeht. Die Säure lactonisirt sich so leicht, dass man selbst unter der grössten Sorgfalt das Lacton in grösserer oder kleinerer Menge neben der freien Säure erhält. Am besten umgeht man die grössere Zersetzung dadurch, dass man zur wässrig-alkoholischen Lösung der Seife nach weiterer Verdünnung mit Wasser bei gelinder Wärme die nöthige Quantität verdünnter Salzsäure zusetzt, schnell filtrirt und wäscht.

Kleine Mengen des dabei entstandenen Lactons lassen sich leicht durch warmen Aether ausziehen, in dem die Säure schwer löslich ist.

Die so dargestellte Säure, die wir Lanocerinsäure nennen, ist fast unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, dagegen leicht löslich in heissem Alkohol. Auch in wässrigen Alkalien ist sie fast unlöslich, sodass ihre Salze nur aus alkoholischen Lösungen dargestellt werden konnten. Sie krystallisirt aus Alkohol in mikroskopischen Blättchen, die zu harten, spröden Krusten eintrocknen. Sie ist schwer löslich in warmem Benzol, anscheinend unter Abspaltung von $^1/_2$ Molekül Wasser, und scheidet sich als weisses Krystallpulver quantitativ wieder aus. Beim Erhitzen fällt sie bei 102° zusammen, schmilzt klar bei 104—105° und erstarrt wieder bei 103 bis 101° zu einer weissen Krystallmasse, die den obigen Schmelzpunkt besitzt.

Letztere enthält 1 Molekül Wasser weniger als die ursprüngliche Substanz, ist aber sonst eine ausgesprochene Säure. Beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren bleibt sie zunächt fest, ballt sich aber bald zusammen und schmilzt endlich zu einem Oel, das nach dem Erstarren ganz andere Eigenschaften besitzt und keine Säure mehr, sondern das erwähnte Lacton ist.

Auch nach anderer Richtung hin ist eine Zersetzung der Lanocerinsäure beobachtet worden. Kocht man nämlich die Säure mit Alkohol unter Zusatz von concentrirter Salzsäure und dann, nach Verdünnung mit Wasser, bis Alles zum Oel geschmolzen ist, so enthält der spröde Kuchen fast nichts mehr von der Säure. Aber auch das Lacton hat sich nur in untergeordneter Menge gebildet. Nachdem Säure und Lacton mit Aether entfernt sind, erhält man eine in

Alkohol fast unlösliche Substanz, die keine Säure ist. Sie löst sich leicht in schwerem Benzin und lässt sich am besten aus einem Gemisch desselben mit Alkohol umkrystallisiren. Sie schmilzt bei 95—97°. Von dieser Substanz liegt vorläufig nur eine Analyse vor, die noch keinen bestimmten Schluss auf ihre Zusammensetzung und Natur zulässt.

Das Kaliumsalz ist vorstehend als eine in Alkohol unlösliche Seife geschildert worden; auf die übrigen Salze kommen wir in Bälde zurück. Die Analysen der aus Weingeist krystallisirten lufttrocknen Säure stimmen zur Formel $C_{30}H_{60}O_4$.

Es documentirt sich somit die Säure als eine Dioxysäure.

	Gefunden			Mittel	Ber. für $C_{30}H_{60}O_4$
C	73.96,	74.08,	74.49	74.18	74.38 pCt.
H	12.79,	12.56,	12.55	12.67	12.39 »

Die Analysen des beim Schmelzen auf 110—115° erhaltenen inneren Anhydrids der Lanocerinsäure entsprechen der Formel $C_{30}H_{58}O_3$.

	Gefunden			Mittel	Ber. für $C_{30}H_{58}O_3$
C	76.84,	76.74,	77.67	77.09	77.25 pCt.
H	12.85,	13.11,	12.85	12.95	12.44 «

Das durch Kochen mit wässriger Salzsäure aus der Säure erhaltene Lanocerinlacton ist eine völlig neutrale Substanz und absorbirt kein Alkali. Beim Kochen mit Alkohol, Aether, Aceton und Eisessig löst es sich leicht auf und krystallisirt beim Erkalten fast vollständig wieder aus. In Kohlenwasserstoffen ist es auch in der Kälte leicht löslich. Es schmilzt bei 86° und erstarrt kystallinisch bei 85.5—85° C.

Seine Analysen stimmen zu der Formel $C_{30}H_{58}O_3$.

	Gefunden		Mittel	Berechnet
C	76.72,	77.12	76.92	77.25
H	12.82,	12.77	12.79	12.44.

Die gleiche Zusammensetzung der beiden letzten Substanzen bei der völligen Verschiedenheit ihrer Eigenschaften dürfte sich dadurch erklären lassen, dass die erstere Verbindung aus der Dioxysäure durch Austritt eines Moleküls Wasser aus den beiden Hydroxylgruppen entsteht, während die Carboxylgruppe intact bleibt. Bei der Bildung des zweiten Körpers dagegen entlässt die Carboxylgruppe gemeinschaftlich mit einer der Hydroxylgruppen das Molekül Wasser, unter Bildung des Lactons. Die Frage, ob es nicht etwa Krystallwasser ist, das die Lanocerinsäure beim Schmelzen verliert, wird sich, insofern sie aus dem angeführten Material noch nicht entschieden ist, aus der ferneren Untersuchung der Salze beantworten lassen.

II.

Aus der durch Extraction mit Petroläther von der Seifenmasse getrennten Körpergruppe, die vermuthlich wesentlich aus Alkoholen

besteht, haben wir bis jetzt drei Körper isolirt, von denen der eine Cholesterin ist. Der nach Verdunsten des Petroläthers verbleibende Rückstand wurde in absolutem Alkohol gelöst und das nach dem Erkalten Ausgeschiedene durch vielfache Krystallisation mit dem constanten Schmelzpunkt 76—77° erhalten.

Die vielfachen Analysen dieses Körpers weisen auf die Zusammensetzung des Cerylalkohols hin; doch ist vor Oxydation dieses Körpers ein definitives Urtheil über dessen Zusammensetzung nicht zu fällen.

Das alkoholische Filtrat wurde zum Sieden erhitzt und Wasser zugesetzt, bis eine schwache Trübung entstand, die mit wenig heissem Alkohol weggenommen wurde. Nach dem Erkalten krystallisirt ein Körper aus, der gegen 66—68° schmilzt, dessen Zusammensetzung jedoch noch nicht ermittelt ist.

Das Filtrat hiervon wurde in gleicher Weise behandelt und ergab nach dem Erkalten fast reines Cholesterin, das ca. 4 bis 5 pCt. vom angewendeten Rohwachs betrug.

Die Untersuchung des nach Ausscheidung des Wachses verbleibenden Fettes ist ebenfalls bereits in Angriff genommen worden.

Chem. Laborat. der Lanolinfabrik von Benno Jaffé und Darmstaedter, Martinikenfelde-Berlin, im Mai 1896.

---

269. S. Tanatar: Fumarsaures Hydroxylamin und dessen Zersetzungsproducte.

(Eingegangen am 28. Mai.)

Beim Zusammenwirken äquivalenter Mengen fumarsauren Silbers und der kalten wässrigen Lösung des salzsauren Hydroxylamins bildet sich und geht in Lösung fumarsaures Hydroxylamin. Die vom Chlorsilber abfiltrirte Lösung verhält sich wie die Lösung dieses Salzes. Aber beim Abdampfen auf dem Wasserbade zersetzt sich das Salz unter fortwährender Kohlensäureentwicklung und der Rückstand verhält sich ganz anders. Unverändertes fumarsaures Hydroxylamin lässt sich aus der wässrigen Lösung schwer durch Verdunsten in der Kälte bekommen. Leichter und einfacher bekommt man dieses Salz, indem man kalte concentrirte Lösungen des salzsauren Hydroxylamins und fumarsauren Kalis in äquivalenten Mengen zusammengiesst. Nach einiger Zeit setzen sich sehr gut ausgebildete, glänzende, nadelförmige Krystalle ab. Durch Absaugen und Waschen mit wenig Wasser bekommt man das Salz rein. Die Ausbeute beträgt fast 70 pCt. der theoretischen Menge.

Hr. Sidorenko hat die krystallographischen Formen des fumarsauren Hydroxylamins bestimmt und gefunden, dass dieselben dem monoklinen Systeme angehören. Es kommen vorwiegend die Formen ∞P, $0 P$, $\infty \breve{P} \infty$, $\infty P \infty$, $\breve{P} \infty$, $P \infty$ vor.

Ein Theil Salz löst sich bei 15° in 18 Theilen Wasser. In Alkohol ist es schwerlöslich, doch aus heissem Alkohol umkrystallisirbar.

Analyse: Ber. Procente: C 26.37, H 5.5, N 15.38.
Gef. » » 26.4, » 5.9, » 15.09.

Wird die wässrige Lösung des Salzes auf dem Wasserbade verdampft, so entweicht fortwährend Kohlensäure und zuletzt bleibt eine gummöse gelbe Masse, die sich wie ein Ammoniumsalz verhält. Aus 95 g fumarsaurem Silber und der äquivalenten Menge salzsauren Hydroxylamins habe ich 22 g dieses rohen Salzes (oder Salzgemisches) bekommen. Es ist sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether und Benzol. Thierkohle entfärbt die Lösung des Salzes vollständig. Durch Kochen mit Kalkmilch habe ich dieses Salz in die Kalkverbindung übergeführt. Dabei bildet sich nur lösliches Kalksalz. Nachdem der Ueberschuss des Kalkes durch Einleiten von Kohlensäure und Kochen entfernt und die Lösung abgedampft war, blieb ein dicker Syrup, aus welchem Alkohol krystallinisches Kalksalz abschied. Die Analysen dieses Salzes, sowie der daraus durch fractionirte Fällung bekommenen Silbersalze, haben gezeigt, dass es nicht ein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch verschiedener Kalksalze ist. Daher habe ich das Salz mit der berechneten Menge Oxalsäure zersetzt und die heisse Lösung der freien Säuren auf dem Wasserbade nicht zu stark verdunstet. Nach dem Erkalten und langen Stehen setzen sich kleine monokline prismatische Krystalle ab. Diese Krystalle sind in Alkohol und Aether unlöslich, schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser. Ein Theil löst sich bei 15° in 209 Theilen Wasser. Diese Verbindung giebt sehr leicht übersättigte Lösungen, aus denen sie lange nicht krystallisirt. Nach einigem Umkrystallisiren wurde die Verbindung analysirt und erwies sich als optisch unwirksame Asparaginsäure:

Analyse: Ber. Procente: C 36.09, H 5.26, N 10.52.
Gef. » » 36.52, 36.07, » 5.12, 5.47, » 10.44.

Das Silbersalz dieser Säure ergab bei der Analyse:

Ber. Procente: Ag 62.22, C 13.83, H 1.44.
Gef. » » 62.06, » 14.11, » 1.48.

Asparaginsäure geht auch mit Säuren Verbindungen ein. Ich habe die Verbindung mit Salzsäure bereitet. Sie ist ein in Wasser leicht löslicher krystallinischer Körper.

Chlorbestimmung: Ber. Procente: Cl 20.94.
Gef. » » 21.13.

Dieses Salz habe ich mit überschüssigem Silbernitrit behandelt. Nachdem alles Silber mit Salzsäure niedergeschlagen, die heisse Lösung filtrirt und abgedampft war, blieb eine krystallinische, in Wasser leicht lösliche organische Säure, die durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt wurde. Diese Säure zeigte den Schmp. 120° und gab bei weiterem Erhitzen Fumarsäure. Also war die inactive Asparaginsäure in inactive Aepfelsäure übergegangen. Diese Reaction bietet wieder die Möglichkeit, von der activen Aepfelsäure oder Fumarsäure ausgehend, die inactive Aepfelsäure zu bekommen. Nach Angaben Pasteur's über das Verhalten der Ammoniumsalze der Fumar- und Maleïnsäure beim Erhitzen sollte dabei auch inactive Asparaginsäure entstehen, aber Beilstein[1]) zweifelt daran nicht ohne Grund.

Asparaginsäure ist nicht das einzige Product der Zersetzung des fumarsauren Hydroxylamins. Es bilden sich andere Producte, deren Untersuchung aber noch nicht zu Ende geführt ist. Was die rationelle Erklärung der Reaction betrifft, so wird sie sich wahrscheinlich nach Untersuchung aller Zersetzungsproducte ergeben. Vorläufig kann die Reaction durch folgende empirische Formel ausgedrückt werden:

$$3[C_4H_4O_4 2NH_3O] = 2C_4H_7NO_4 + 4NH_3 + 4CO_2 + 2H_2O.$$

Ammoniak entweicht nicht, sondern bleibt in Verbindung mit Asparaginsäure.

Odessa, $\frac{5.}{17.}$ Mai. Chem. Labor. der neuruss. Universität.

---

270. E. Börnstein: Ueber die Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf Nitrosodimethylanilin.

[Mittheilung aus dem Laboratorium des Verfassers.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 27. April vom Verfasser.)

In der Absicht, auf diesem Wege zur Darstellung eines Sulfons zu gelangen, hatte ich vor ca. 5 Jahren *p*-Nitrosodimethylanilin und Benzolsulfochlorid in Benzollösung aufeinander einwirken lassen, diese Versuche aber damals abgebrochen, als sich das zunächst isolirbare Product der Reaction als eine schwefelfreie Base erwies. Als dann die einige Jahre später erschienene Arbeit von Ehrlich und Cohn[2]), welche aus Nitrosodimethylanilin und Benzoylchlorid ein merkwürdiges Additionsproduct der beiden Körper erhielten, die Erinnerung an meine früheren Versuche wieder wachrief, machte ich Herrn Ehrlich von meinen abweichenden Ergebnissen bei der anscheinend analogen

[1]) Handbuch, 2. Aufl., S. 1100. [2]) Diese Berichte 26, 1756.

Reaction Mittheilung und habe mit seinem Einverständniss dieselbe neuerdings einem gründlichen Studium unterworfen. Dabei zeigte sich alsbald, dass das Nitrosodimethylanilin unter dem Einflusse des Benzolsulfochlorids ganz anderen Umwandlungen unterliegt, als durch das Benzoylchlorid und dabei eine ganze Anzahl verschiedener Verbindungen entsteht.

Bei der Ausführung der Versuche wurde 1 Gew.-Th. der freien Nitrosobase im 15—20fachen Gew. Benzol gelöst, welche Menge erforderlich ist, um die Base bei gewöhnlicher Temperatur in Auflösung zu erhalten, und $^1/_2$ Gew.-Th. Benzolsulfochlorid zugefügt. Dieses Verhältniss der angewandten Substanzmengen entspricht nicht dem Molekularverhältniss (150 : 176.5), doch ergab sich aus zahlreichen Versuchen, dass die Reaction zwischen diesen Mengen der Ingredienzien verläuft.

Lässt man das so bereitete Gemisch bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so beginnt nach kurzer Zeit ein schwärzlicher Absatz sich auszuscheiden, der die Flüssigkeit nach einigen Stunden breiig erfüllt. Nach ca. 12 Stunden ist die Reaction vollendet und die Farbe der über dem Brei stehenden und denselben durchtränkenden Flüssigkeit aus Grün in Gelbroth umgewandelt. Filtrirt man nun die Benzollösung von dem festen Reactionsproduct ab, so zeigt sich dieses als ein Gemisch von gelblichen Kryställchen mit schwarzen harzigen Massen und übertrifft an Gewicht gewöhnlich wesentlich die Menge des angewandten Nitrosodimethylanilins. Durch Extraction der festen Masse mit siedendem Benzol lassen sich die krystallisirten Bestandtheile leicht in Lösung bringen.

Diese beiden benzolischen Flüssigkeiten, das Filtrat und das Extract, enthalten im Wesentlichen dieselben Verbindungen, wenn auch in verschiedenen relativen Mengen und verschiedenem Reinheitsgrade; man kann sie daher vortheilhaft vereinigen und zusammen verarbeiten. Zu diesem letzteren Zwecke schüttelt man sie zunächst mit verd. Schwefelsäure (1 : 5), so lange dieselbe noch etwas daraus aufnimmt. Die hierbei in die saure Lösung übergehende Base bildet mit rother Farbe lösliche Salze, doch sind die ersten Ausschüttelungen, resp. bei getrennter Behandlung die Ausschüttelungen des benzolischen Filtrats meist von etwas unveränderter Nitrosobase gelbgrünlich gefärbt. Die saure Lösung fällt man heiss mit Soda, filtrirt und wäscht den bräunlich-gelben Niederschlag mit siedendem Wasser aus zur Entfernung des Nitrosodimethylanilins und eines Theiles einer ausserdem noch in kleiner Menge vorhandenen bräunlichen basischen Substanz, die mit rother Farbe in Säuren übergeht, im freien Zustande in Methylalkohol leicht löslich ist, aber wegen der kleinen Menge, in der sie sich bildet, und der schwierigen Reinigung nicht näher untersucht wurde.

Die rückständige Base bildet einen gelben flockigen Niederschlag, der nach dem Trocknen leicht in Chloroform löslich ist und durch Zusatz von Methylalkohol in feinen Kryställchen wieder ausgefällt wird. Durch mehrfache Wiederholung dieser Behandlung lässt sich die Base von dem erwähnten bräunlichen Nebenproduct, welches in der Lösung bleibt, vollständig trennen und bildet nun im reinen Zustande kleine glänzende Kryställchen von zimmetbrauner Farbe mit lebhaftem Glanze und blauem Oberflächenschimmer, die bei 244.5° schmelzen. Durch die Analyse erwies sie sich als Tetramethylazoxyanilin $N_2O\,[C_6H_4 . N(CH_3)_2]_2$:

Analyse: Ber. Procente: C 67.60, H 7.04.
Gef. » » 67.70, » 7.24.

Die mit verd. Schwefelsäure erschöpften benzolischen Lösungen sind noch gelb gefärbt und enthalten noch mehrere andere Verbindungen. Schüttelt man sie mit Salzsäure vom spec. Gew. 1.125, so färbt sich diese intensiv roth und nimmt schwächer basiche Körper auf, zu deren Isolirung man die salzsaure Lösung mit Soda übersättigt und die in Wasser nicht ganz unlösliche gelbe flockige Fällung am besten mit Benzol wieder aufnimmt, das dadurch eine bräunlichgelbe Farbe und gelbe Fluorescenz erhält. Nach dem Abdestilliren des Benzols hinterbleiben gelbe bis braune Krystallkrusten, ein Gemisch von mindestens zwei verschiedenen Verbindungen. Um diese zu trennen, krystallisirt man wiederholt aus siedendem absol. Alkohol. So erhält man zunächst einen in kaltem Alkohol schwer löslichen Körper, der nach wiederholtem Umkrystallisiren aus demselben Lösungsmittel broncegelbe breite Nadeln bis Blättchen bildet, die in Benzol und Chloroform sehr leicht, in Aether, Schwefelkohlenstoff und Aceton schwerer löslich sind und bei 183° schmelzen. In starker Mineralsäure lösen sie sich mit rother Farbe, durch Wasser tritt Zerlegung unter Fällung gelber Flocken ein.

Die alkoholischen Mutterlaugen werden abdestillirt und die rückständige braune Krystallmasse aus heissem Methylalkohol umkrystallisirt; dabei scheiden sich beim Erkalten oder Verdünnen mit Wasser flimmernde zinnoberrothe Nädelchen mit blauem metallischen Reflex aus, die in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind und den Schmelzpunkt 144° zeigen. Ihr Verhalten gegen starke Säuren ist gleich dem der vorigen Verbindung. Um die Constitution dieser Substanz aufzuklären, wurde sie der Reduction unterworfen, indem man sie in Salzsäure (1.125) löste und mit granulirtem Zinn bis zur völligen Entfärbung der ursprünglich rothen Lösung kochte; nach dem Filtriren, Verdünnen mit Wasser und Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff ergab sich eine farblose salzsaure Lösung, in der sich durch die Methylenblaureaction die Anwesenheit von *p*-Amidodimethylanilin nachweisen liess. Da die Oxydation der Substanz mit

Chromsäure in Eisessig zu einem gelben Körper führte, der dem *p*-Nitrodimethylanilin zwar ähnlich, aber offenbar nicht einheitlich war, auch eine Molekulargewichtsbestimmung durch Beobachtung der Gefrierpunktserniedrigung von Benzol zu der Zahl 251.9 führte, die dem doppelten Molekulargewicht des Nitrosodimethylanilins wesentlich näher liegt, als dem einfachen, wurde die Reduction nach obiger Methode mit einer grösseren Substanzprobe wiederholt und nun das Vorhandensein von zwei verschiedenen Basen in der erhaltenen salzsauren Lösung festgestellt. Um sie zu trennen, wurde die Flüssigkeit mit Natronlauge schwach übersättigt und mit Benzoylchlorid geschüttelt. Die entstehende Fällung wurde abfiltrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen und in siedendem absol. Alkohol gelöst. Beim Erkalten krystallisirte die eine der entstandenen Benzoylverbindungen zum grössten Theil heraus, während die in der Mutterlauge bleibende andere auch in verdünntem Alkohol leicht löslich ist. Eine ganz scharfe Trennung der beiden Körper ergab sich aus der Erkenntniss, dass der schwerer lösliche von verd. Salzsäure leicht aufgenommen und durch Ammoniak in krystallinicher Form wieder abgeschieden wird, während der leichter lösliche sich indifferent verhält. Die erstere Verbindung bildet seidenglänzende farblose Nädelchen vom Schmelzpunkt 228° und erwies sich als das Benzoylderivat des *p*-Amidodimethylanilins (gef. Proc. 11.64 N, statt 11.66), wie durch Vergleich mit einem durch Benzoylirung dieser Base erhaltenen Präparat festgestellt werden konnte.

Die zweite Benzoylverbindung krystallisirt in derben, glasglänzenden, prismatischen Formen, schmilzt bei 164.5° und ergab bei der Analyse: C 77.20, H 5.66, N 8.72 und 8.60 pCt. Daraus berechnet sich die Formel eines Dibenzoylderivats des Monomethyl-*p*-Phenylendiamins, $C_6H_5CO.NH.C_6H_4.NCH_3.COC_6H_5$, welche 76.36 pCt. C, 5.46 pCt. H und 8.48 pCt. N fordert. Dass dieser Körper wirklich vorliegt, wurde erwiesen durch Benzoylirung einer Probe synthetisch dargestellten Methyl-*p*-Phenylendiamins, wobei genau der gleiche Körper sich bildete.

Der aus diesen Ergebnissen gezogene Schluss, dass der bei 144° schmelzende Körper ein Trimethylazoxyanilin, $CH_3.HN.C_6H_4.N_2O.C_6H_4.N(CH_3)_2$, also eine unsymmetrische Azoxyverbindung — wohl die erste bis jetzt dargestellte, — sei, wird auch durch die Analyse gerechtfertigt, welche einen Gehalt von 67.25 pCt. C, 6.81 pCt. H und 20.48 pCt. N (theoretisch 66.66 pCt C, 6.66 pCt. H und 20.73 pCt. N) ergab. Um noch eine weitere Stütze für die Formel zu erlangen, wurde auch noch der Sauerstoffgehalt bestimmt, indem man eine gewogene Menge der Substanz in salzsaurer Lösung mit einer abgemessenen und überschüssigen Menge einer Zinnchlorürlösung von bekannter Stärke bis zur Farblosigkeit erhitzte und nach dem Er-

kalten den Ueberschuss an Zinnsalz mit titrirter Jodlösung zurückmaass. Dabei wurden von 0.0862 g der Substanz 0.17345 g Zinnchlorür oxydirt, was, nach der Reactionsgleichung:

$$CH_3 . HN . C_6H_4 . N_2O . C_6H_4 . N(CH_3)_2 + 3\,H_2 = NH_2 . C_6H_4 . N(CH_3)_2 + NH_2 . C_6H_4 . NHCH_3 + 2\,H_2O$$

berechnet, einen Sauerstoffgehalt von 5.68 pCt. ergiebt, statt der von der Theorie geforderten 5.92 pCt.

Nicht mit der gleichen Sicherheit gelang die Aufklärung des neben dieser Azoxyverbindung erhaltenen gelben Körpers vom Schmp. 183°. Aus der Reduction desselben ging nämlich bei wiederholten, mit Material aus verschiedenen Darstellungen ausgeführten Versuchen ebenfalls das Gemisch von Di- und Monomethyl-*p*-Phenylendiamin hervor, sodass die naheliegende Annahme, es könnte hier eine methylärmere Azoxyverbindung vorliegen, ausgeschlossen war. Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen (64.63 und 64.67 pCt. C, 6.08 und 6.04 pCt. H, 18.80 und 18.70 pCt. N) scheinen auf eine sauerstoffreichere Trimethylverbindung hinzuweisen, als es der Azoxykörper ist, und auch die nach der oben beschriebenen Methode ausgeführte Sauerstoffbestimmung lässt sich mit dieser Anschauung allenfalls in Einklang bringen. Bei dieser erforderten nämlich 0.0664 g der Substanz eine Menge von 0.1144 g Zinnchlorür zur Reduction und wenn man dieser Umsetzung die Formelgleichung:

$$CH_3\,HN . C_6H_4 . N_2O_2 . C_6H_4 . N(CH_3)_2 + 3\,H_2 = CH_3\,HN . C_6H_4 . N_2H_2 . C_6H_4N(CH_3)_2 + 2\,H_2O$$

zu Grunde legen darf, gelangt man auf einen Sauerstoffgehalt von 9.72 pCt., der sich mit den obigen Zahlen für die anderen Elemente fast genau zu 100 ergänzt. Auch von den Zahlen, die die Theorie für eine Verbindung von obiger Zusammensetzung fordert (C 62.94, H 6.29, N 19.58, O 11.19 pCt.), weichen die gefundenen nicht in solchem Maasse ab, dass man das Vorliegen einer solchen nicht in Betracht ziehen könnte. Man möchte dann die Annahme machen, dass durch Zusammentritt zweier Moleküle des Nitrosodimethylanilins eine Verbindung entstanden sei, die durch die Atomgruppe $\begin{matrix}-N-O\\ |\\ -N-O\end{matrix}$ charakterisirt wird und füglich als »Azoperoxy«-Verbindung zu bezeichnen wäre. Die geringe Ausbeute, in der dieser interessante Körper bei der Reaction sich bildet, liess leider eine klare Lösung dieser Frage noch nicht erreichen; ebenso hat eine Anzahl von Versuchen, auf anderen Wegen zur Synthese analog constituirter Körper zu gelangen, bislang noch keine positiven Ergebnisse gezeitigt.

Die letzte Verbindung, welche sich in der ursprünglichen Benzollösung nach dem Ausschütteln mit Schwefelsäure und Salzsäure noch befindet, lässt sich durch Abdestilliren des Benzols gewinnen; es

empfiehlt sich aber, die Lösung vorher durch Waschen mit verdünnter Natronlauge von den vorhandenen Resten von Benzolsulfochlorid sorgfältig zu befreien, weil dieses sonst stark schwärzend und zersetzend einwirkt. Der Destillationsrückstand bildet eine bräunlich gefärbte krystallinische Masse von stark ausgebildetem Krystallisationsvermögen und grosser Löslichkeit in Benzol, aus dem die Verbindung durch Petroläther in fast farblosen Nädelchen ausgefällt werden kann. Zur völligen Reinigung krystallisirt man ihn aus heissem verdünnten Alkohol, woraus er bei raschem Erkalten in haarfeinen, biegsamen Nädelchen, bei langsamer Krystallisation in hellgelben, langen, dünnen Prismen anschiesst, die bei 132° schmelzen. Der Körper enthält Schwefel und Stickstoff, ist indifferent und giebt die Liebermann'sche Nitrosoreaction, indem er mit Phenol und conc. Schwefelsäure eine intensiv blaue Flüssigkeit bildet, die durch Wasserzusatz roth, durch Uebersättigung mit Alkali grün wird. Zur Erkenntniss ihrer Constitution führte wieder die Reduction der in Alkohol gelösten Verbindung mit granulirtem Zinn und Salzsäure und darauf folgende Benzoylirung der entstandenen basischen Verbindung. Diese Behandlung führte zu einer weissen Benzoylverbindung, die sich als schwefelfrei, in Alkohol und Benzol schwer löslich erwies und aus dem erstgenannten Lösungsmittel in farblosen, sechsseitigen Täfelchen vom Schmp. 234° krystallisirt. Die Analyse ergab einen Gehalt von 75.27 pCt. C und 5.21 pCt. H, Zahlen, welche zur Formel eines Dibenzoyl-*p*-Amidophenols (Theorie 75.71 pCt. C und 4.73 pCt. H) passen. Als zur Bestätigung eine Probe *p*-Amidophenol (aus *p*-Nitrophenol) in gleicher Weise benzoylirt wurde, entstand ein Körper, der die gleichen Löslichkeitsverhältnisse zeigte, bei 233° schmolz, aber aus Alkohol in Form gekrümmter feiner Nädelchen anschoss. Wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol änderte an diesem verschiedenen Aussehen der beiden Verbindungen nichts; erst nachdem sie jede ein Mal aus Benzol und dann wieder aus Alkohol krystallisirt waren, zeigten sie neben dem gleichen Schmelzpunkt von 234° auch die identische Nadelform.

Dieses Verhalten des schwefelhaltigen Körpers, sowie die Ergebnisse der Analyse (55.63, 55.38 und 55.37 pCt. C, 4.06, 4.09 und 3.84 pCt. H, 5.38 und 4.70 pCt. N, sowie 12.52 und 12.68 pCt. S) führten dazu, ihn als den Benzolsulfonsäureester des *p*-Nitrosophenols $C_6H_5.SO_3.C_6H_4.NO$ anzusprechen, welcher 54.75 pCt. C, 3.42 pCt. H, 5.32 pCt. N und 12.17 pCt. S enthält. Diese Auffassung wurde durch die Synthese des Esters als richtig erwiesen, denn beim Schütteln einer durch Natronlauge schwach übersättigten wässrigen Lösung von *p*-Nitrosophenol mit Benzolsulfochlorid wurde eine Verbindung gebildet, die nach dem Reinigen und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol sich mit der obigen in allen Stücken identisch zeigte.

Um nun auch die in dem oben beschriebenen schwarzen Niederschlage aus der ursprünglichen Reactionsflüssigkeit enthaltenen Körper in einen die Untersuchung gestattenden Zustand der Reinheit bringen zu können, ist es erforderlich, das Material alsbald nach der Extraction mit Benzol weiter zu verarbeiten, weil es beim Liegen an der Luft nach kurzer Zeit in einen völlig theerigen Zustand übergeht, der mich zu Anfang der Untersuchung an der Möglichkeit, dieses Product zu entwirren, überhaupt verzweifeln und dasselbe beseitigen liess. Wenn man aber diese Masse gleich mit Wasser übergiesst und erwärmt, so löst sie sich bis auf einen kleinen Rückstand klar auf und man kann die so entstandene schwärzliche Flüssigkeit durch Kochen mit Thierkohle fast vollständig entfärben. Engt man nun stark ein, so scheiden sich nach dem Erkalten graue warzige Krystallisationen aus, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle schliesslich in weisse rhombusförmige Blättchen übergehen. Allerdings lässt sich das nur durch ununterbrochenes Arbeiten erreichen, weil die wässrige Lösung auch kalt sich an der Luft immer wieder bräunt und dann eine neue Behandlung mit Thierkohle erforderlich macht. Trocken sind die Krystalle an der Luft unverändert haltbar. Ganz rein wird der Körper wenn man ihn mit absolutem Alkohol, worin er unlöslich ist, übergiesst, unter Erhitzen die gerade zur Lösung erforderliche Wassermenge zugiebt und dann erkalten lässt. So resultiren völlig weisse, seidenglänzende Blättchen, die Schwefel und Stickstoff enthalten, nicht unzersetzt schmelzen, in Wasser leicht, in organischen Flüssigkeiten nicht löslich sind und sich ganz indifferent verhalten. Zur Erkennung der Constitution dieser Verbindung führte die Beobachtung, dass durch Zusatz von starker Salzsäure zu ihrer wässrigen Lösung eine Abscheidung von weissen Krystallnädelchen hervorgerufen wird; durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure wird die Fällung vervollständigt. Diese Verbindung wies sich als das Chlorhydrat einer schwefelfreien Base aus, eine Chlorbestimmung ergab einen Chlorgehalt von 39.04 pCt. Nun enthält salzsaures *p*-Phenylendiamin 39.23 pCt. Chlor und dass dieses vorlag, ergab die Destillation des Salzes mit wasserfreiem Natrium-Carbonat direct; die übergehende Base konnte durch ihren bei 140° liegenden Schmelzpunkt sowohl, wie durch die Entstehung von Lauth's Violet bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid als *p*-Phenylendiamin zweifellos identificirt werden. In der salzsauren Mutterlauge fand sich als schwefelhaltiges Spaltungsproduct freie Benzolsulfosäure, die nach dem Neutralisiren mit Natriumcarbonat, Eindampfen zur Trockne und Extrahiren mit absol. Alkohol durch den Metallgehalt des auf diesem Wege rein erhaltenen Natriumsalzes (12.63 pCt. Natrium statt der theoretischen 12.77 pCt.) nachgewiesen wurde. Die weissen Blättchen sind danach als benzol-

sulfosaures *p*-Phenylendiamin, $C_6H_4(NH_2 . HSO_3 . C_6H_5)_2$, zu betrachten, mit welcher Zusammensetzung auch die analytischen Zahlen in Uebereinstimmung stehen. Es wurden nämlich gefunden: C 51.60 und 51.12, H 5.18 und 5.60, N 6.47 und S 15.23 pCt. statt der berechneten C 50.90, H 4.71, N 6.61 und S 15.09 pCt. Durch Vermischen concentrirter Lösungen von salzsaurem *p*-Phenylendiamin und benzolsulfosaurem Natrium liessen sich genau die gleichen Krystallblättchen synthetisch erhalten.

Als die dunkelgefärbte, wässrige Mutterlauge des *p*-Phenylendiaminsalzes zur Gewinnung der noch darin enthaltenen Base mit gasförmiger Salzsäure gesättigt wurde, schied sich kein Chlorhydrat mehr aus. Als darauf diese dicke, stark rauchende Flüssigkeit über Kalk und Schwefelsäure gestellt wurde, bildete sich in derselben im Laufe der Zeit eine graue, krümelig-warzige Krystallisation, welche von den Verbindungen des *p*-Phenylendiamins ganz verschieden aussah. In Wasser gelöst, mit Alkali übersättigt und benzoylirt, liess sie eine Benzoylverbindung entstehen, die nach dem Reinigen und Umkrystallisiren aus Alkohol durch ihr Aussehen und ganzes Verhalten, sowie den bei 164.5° gefundenen Schmelzpunkt sich als Dibenzoylderivat des Monomethyl-*p*-Phenylendiamins, $CH_3HN . C_6H_4 . NH_2$, erkennen liess.

Endlich konnte auch noch das Vorhandensein einer kleinen Menge von Dimethyl-*p*-Phenylendiamin in der Lösung der schwarzen Masse durch Ausschütteln der alkalisch gemachten Flüssigkeit mit Aether und Benzoylirung der Base constatirt werden.

Ueberblickt man die Reihe der hier aufgeführten Umwandlungsproducte, in welche das Nitrosodimethylanilin durch die Einwirkung des Benzolsulfochlorids übergeführt wird, so erkennt man folgende drei Richtungen, die der Verlauf der eintretenden Reaction verfolgt:

1. Die Reduction der Nitrogruppe über (die hypothetische Azo- peroxy- und) die Azoxygruppe zur Amidogruppe,

2. die Ersetzung der Dimethylamido- durch die Hydroxylgruppe und

3. Die Ausstossung der einzelnen Methylgruppen aus der Dimethylamidogruppe.

Von diesen Umwandlungen hat die erstgenannte ihre Analogie in der Beobachtung von Pinnow und Pistor[1]), welche unter dem Einflusse von Formaldehyd das Nitrosodimethylanilin in Tetramethylazoxyanilin und das Formylderivat des *p*-Amidodimethylanilins übergehen sahen, allerdings erst bei der Temperatur des Wasserbades, nicht bei gewöhnlicher Temperatur, wie es bei obigen Versuchen der Fall war.

[1]) Diese Berichte 26, 1313.

Die Verdrängung der Dimethylamido- durch die Hydroxylgruppe war bisher nur bei der Berührung mit ätzenden Alkalien beobachtet worden.

Was endlich die Ausstossung der Methylgruppen betrifft, so erschien es schwierig, für diese Erscheinung und den Mechanismus der Reaction eine Erklärung aufzufinden. Am nächsten lag es, zu vermuthen, dass die Methylgruppen im Verein mit dem Chlor des Sulfochlorids als Chlormethyl gasförmig entwichen sein möchten. Dieses widerlegte ein Versuch, bei dem man die ganze Reaction unter Quecksilberabschluss sich vollziehen liess und die Beobachtung eines vorgelegten Gasmessrohres zeigte, dass das Auftreten irgend welcher gasförmigen Producte ausgeschlossen sei. Auch liess sich nachweisen, dass das Chlor in Form von Salzsäure, zweifellos an die vorhandenen Basen gebunden, in der wasserlöslichen schwarzen Masse vorhanden sei.

Als nun aber die wässrige Lösung dieser schwarzen Masse mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und der Destillation unterworfen wurde, ging ein saueres Destillat über, in dem nach der Neutralisation mit Ammoniak und Einengung auf ein kleines Volumen sowohl durch die Fällung von metallischem Silber aus zugesetzter Silbernitratlösung, als auch durch die Schwärzung von Quecksilberoxyd beim Kochen mit diesem die Anwesenheit von Ameisensäure nachgewiesen werden konnte.

Danach lässt sich der ganze Vorgang dahin charakterisiren, dass unter dem Einflusse des anwesenden Benzolsulfochlorids, welches dabei selbst in Benzolsulfosäure übergeht, die Nitrosogruppe des Nitrosodimethylanilins einer mehr oder weniger weit gehenden Reduction unterliegt auf Kosten eines Theils der Methylgruppen, die dabei zu Ameisensäure oxydirt werden; daneben läuft parallel der Ersatz der Amido- durch die Hydroxylgruppe her.

Zugleich erhält auch eine ältere Beobachtung von Hassenkamp[1]) hierdurch ihre Erklärung, der fand, dass beim Erwärmen vom Dimethylanilin mit Benzolsulfochlorid Methylviolet auftrete.

Bezüglich der quantitativen Verhältnisse sei erwähnt, dass das Tetramethylazoxyanilin sowie das benzolsulfosaure *p*-Phenylendiamin bei weitem den Haupttheil der Reactionsproducte ausmachen, während das Trimethylazoxyanilin und das sauerstoffreichere Product zusammen in Mengen von ca. 1.5 pCt. des angewandten Nitrosokörpers, sich etwa wie 1 : 2 darin theilend, und von dem Nitrosophenol-Benzolsulfonester bis zu 4 pCt. auftreten. Doch scheint die Entstehung des letzteren Körpers besonders von der herrschenden Lufttemperatur abhängig und grosse Sommerwärme von ungünstigem Einflusse auf seine Bildung zu sein.

[1]) Diese Berichte **12**, 1275.

Bei der Ausführung der beschriebenen Versuche bin ich nach einander von den HH. Dr. A. Salomon, Dr. P. Ferchland und J. Chwoles mit Sorgfalt und Geschick unterstützt worden.

Den Höchster Farbwerken vorm. Meister, Lucius und Brüning bin ich für freundliche Ueberlassung eines Theils des benutzten Ausgangsmaterials zu Dank verpflichtet.

Berlin, im Mai 1896.

271. St. v. Kostanecki und G. Rossbach: Ueber die Einwirkung von Benzaldehyd auf Acetophenon.

(Eingegangen am 18. Mai.)

Vor Kurzem haben Cornelson und der Eine von uns mitgetheilt[1]), dass bei der Einwirkung von Salicylaldehyd auf Acetophenon bei Gegenwart von concentrirter Natronlauge ein 1.5-Diketon, das 2-Oxybenzaldiacetophenon, entsteht. Schon damals wurde die Vermuthung ausgesprochen, dass auch andere Aldehyde mit den nach dem Typus $CH_3 . CO . R$ zusammengesetzten Ketonen im Sinne der allgemeinen Gleichung:

$$R . CHO + 2CH_3 . CO . R' = R . CH(CH_2 . CO . R')_2 + H_2O$$

unter Bildung von 1.5-Deketonen reagiren würden.

Wir haben nun die Einwirkung von Benzaldehyd auf Acetophenon näher studirt und nach einigem Suchen die Bedingungen für die Gewinnung des Benzaldiacetophenons festgestellt. Es zeigte sich aber, dass hier die Reaction noch viel complicirter verlaufen kann, als es bei Anwendung von Salicylaldehyd der Fall ist. Wir haben je nach den Bedingungen noch zwei andere Körper erhalten, die wir ihrem gesammten Verhalten nach als isomere Dibenzaltriacetophenone ansehen müssen. Die letzteren Producte bilden sich sogar mit so grosser Leichtigkeit, dass dadurch die Auffindung des Benzaldiacetophenons bedeutend erschwert wurde.

Wir haben zunächst den Benzaldehyd unter ganz denselben Bedingungen auf das Acetophenon einwirken lassen, wie sie früher von Cornelson und dem Einen von uns bei der Darstellung des 2-Oxybenzaldiacetophenons aus Salicylaldehyd und Acetophenon eingehalten waren. 1 Mol. Benzaldehyd (1 Theil) und 2 Mol. Acetophenon wurden in 10 Theilen Alkohol gelöst und hierzu eine Lösung von 2 Theilen Natronhydrat in 2.5 Theilen Wasser hinzugesetzt. Die Mischung trübte sich bald und es schied sich ein Oel ab, welches viel Benzalacetophenon enthielt. Nach einigem Stehen begann an den

[1]) Diese Berichte 29, 237.

Glaswänden ein weisser Körper auszukrystallisiren, dessen Menge bei 2-tägigem Stehen sich allmählich vermehrte. Um ihn zu isoliren, wurde das Ganze mit Wasser gefällt, filtrirt und der mit Oel durchtränkte Niederschlag in einer geringen Menge warmen Eisessigs gelöst. Beim Erkalten krystallisirte der weisse, bei 198° schmelzende Körper aus, während alle öligen Beimengungen in Lösung blieben.

Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen ergaben stets einen um 1 pCt. höheren Kohlenstoffgehalt als es die Formel für das Benzaldiacetophenon verlangt. Hingegen stimmen die Analysenresultate sehr gut auf die Formel $C_{38}H_{32}O_3$, woraus folgt, dass dieser Körper durch Zusammentritt von 2 Mol. Benzaldehyd mit 3 Mol. Acetophenon unter Abspaltung von 2 Mol. Wasser entstanden ist:

$$2\,C_6H_5CHO + 3\,CH_3 . CO . C_6H_5 = C_{38}H_{32}O_3 + 2\,H_2O.$$

Dass diese Verbindung wirklich ein Condensationsproduct des Benzaldehyds mit Acetophenon ist, beweist ihr Verhalten bei der Destillation. Sie zerfällt hierbei glatt in Benzalacetophenon und Acetophenon.

Die Bildung eines nach der Formel $C_{38}H_{32}O_3$ zusammengesetzten Condensationsproductes lässt sich mit der Theorie gut in Einklang bringen. Durch Einwirkung von Alkali auf ein Gemisch von Benzaldehyd und Acetophenon bildet sich im ersten Stadium der Reaction das Benzalacetophenon:

$$C_6H_5CHO + CH_3 . CO . C_6H_5 = C_6H_5 . CH : CH . CO . C_6H_5 + H_2O.$$

Dieses ungesättigte Keton addirt nun 1 Mol. Acetophenon unter Bildung von Benzaldiacetophenon:

$$C_6H_5 . CH : CH . CO . C_6H_5 + CH_3 . CO . C_6H_5 = C_6H_5 . CH(CH_2 . CO . C_6H_5)_2,$$

und das letztere kann sich wiederum am Benzalacetophenon anlagern, da es noch Methylengruppen neben Carbonylen enthält.

$$C_6H_5 . CH(CH_2 . CO . C_6H_5)_2 + C_6H_5 . CH : CH . CO . C_6H_5 = \begin{matrix} C_6H_5 . CH . CH_2 . CO . C_6H_5 \\ \diagdown\!\!\diagup CH . CO . C_6H_5 \\ C_6H_5 . CH . CH_2 . CO . C_6H_5 \end{matrix}.$$

Diese Art der Interpretation hat sich im Laufe der Untersuchung durchweg bewährt, wenn auch ein strenger Constitutionsnachweis sich bisher noch nicht erbringen liess.

In diesem Stadium unserer Untersuchung erschien uns die Auffindung des Benzaldiacetophenons, das wir als Zwischenproduct bei der Bildung des Dibenzaltriacetophenons annehmen mussten, von um so grösserem Interesse. Um die Eigenschaften einer dem Benzaldiacetophenon analogen Verbindung kennen zu lernen, wurde das

2-Oxybenzaldiacetophenon äthylirt[1]) und nach einem dem 2-Aethoxybenzaldiacetophenon ähnlichen Körper in dem Reactionsproducte des Benzaldehyds auf Acetophenon gesucht. Dennoch schlugen alle Versuche fehl. Es mussten erst die Ausbeuten an den in Rede stehenden Condensationsproducten erhöht werden, da nach unserem bisherigen Verfahren der grösste Theil des Benzalacetophenons wegen seiner Schwerlöslichkeit in kaltem Alkohol der Reaction entzogen wurde. Um diesem Umstande vorzubeugen, haben wir Versuche in der Wärme angestellt und hierbei ganz vorzügliche Resultate erhalten.

Löst man nämlich (2 Mol.) Benzaldehyd und (3 Mol.) Acetophenon in Alkohol auf, setzt hierzu concentrirte Natronlauge hinzu und lässt 24 Stunden bei 40—50° stehen, so bildet sich das oben erwähnte Dibenzaltriacetophenon in ganz guter Ausbeute. Erwärmt man aber dasselbe Gemisch im kochenden Wasserbade, so bildet sich ein neuer Körper, der mit dem vorigen grosse Aehnlichkeit besitzt, sich aber dennoch deutlich von ihm unterscheidet. Er ist bedeutend schwerer löslich in Benzol, krystallisirt im Gegensatz zu dem bei 198° schmelzenden Dibenzaltriacetophenon mit Krystallbenzol und schmilzt erst bei 256°. Da der Körper bei der Analyse genau dieselben Zahlen wie das bei 198° schmelzende Dibenzaltriacetophenon lieferte und bei der Destillation ebenfalls in Benzalacetophenon und Acetophenon zerfiel, so glauben wir es als ein isomeres Dibenzaltriacetophenon ansehen zu müssen, um so mehr, als sich die Existenz isomerer Dibenzaltriacetophenone theoretisch sehr wohl erklären lässt.

---

[1]) Zu dem in Alkohol gelösten 2-Oxybenzaldiacetophenon wurde die äquimolekulare Menge Kalihydrat und etwas überschüssiges Aethylbromid zugegeben und das Gemisch auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction erhitzt. Der nach dem Verjagen des Alkohols zurückgebliebene Rückstand muss durch Krystallisation von dem etwa unangegriffenen 2-Oxybenzaldiacetophenon befreit werden, da das letztere ebenfalls in Alkali unlöslich ist. Das 2-Aethoxybenzaldiacetophenon ist in Alkohol etwas schwerer löslich als das 2-Oxybenzaldiacetophenon. Ersteres krystallisirt in langen, dicken, weissen Prismen, letzteres bildet flache Prismen oder Blättchen. Seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure erscheint zuerst gelb, wird aber schon nach kurzer Zeit farblos und erst nach sehr langem Stehen wiederum schwach gelb und zeigt eine schwach grüne Fluorescenz, während diejenige des 2-Oxybenzaldiacetophenons sofort intensiv bläulich fluorescirt.

Analyse: Ber. für $C_{25}H_{24}O_3$.

Procente: C 80.64, H 6.45.

Gef. » » 80.76, » 6.49.

Das 2-Aethoxybenzaldiacetophenon schmilzt bei 95° und lässt sich auch aus Aethylsalicylaldehyd und Acetophenon erhalten, wenn man die beiden Körper unter ganz analogen Bedingungen mit einander paart, wie sie bei der Darstellung des Benzaldiacetophenons beschrieben sind. Auch die Reinigung des Reactionsproductes wird ganz ebenso wie beim Benzaldiacetophenon vorgenommen, da sich hier auch ein Triketon als Nebenproduct bilden kann.

Die dem Dibenzaltriacetophenon oben zugewiesene Constitutionsformel besitzt nämlich zwei asymmetrische Kohlenstoffatome:

$$\begin{array}{ccccccc} \underset{\cdot}{C}O\,.\,CH_2\,.\,{}^*\underset{\cdot}{C}H & .\,\underset{\cdot}{C}H & \text{———} & {}^*\underset{\cdot}{C}H\,.\,CH_2\,.\,\underset{\cdot}{C}O \\ C_6H_5 & C_6H_5 & CO\,.\,C_6H_5 & C_6H_5 & C_6H_5, \end{array}$$

weswegen zwei stereoisomere Dibenzaltriacetophenone theoretisch zu erwarten sind. Wenn wir diese Erklärung als die einfachste hier anführen, so müssen wir aber doch betonen, dass die Structuridentität der beiden Dibenzaltriacetophenone bisher nicht erwiesen ist. Wir haben bei der Entwicklung der Formel für das Dibenzaltriacetophenon, gestützt auf die Erfahrungen, die Michael[1]) und Auwers[2]) bei Anlagerungen an Ester ungesättigter Säuren, Knoevenagel[3]) bei Anlagerungen an ungesättigte Ketone gemacht haben, angenommen, dass die Additionen des Acetophenons an Benzalacetophenon zu Benzaldiacetophenon und des Benzaldiacetophenons an Benzalacetophenon zu Dibenzaltriacetophenon in dem Sinne erfolgt sind, das ein Wasserstoffatom an die neben dem Carbonyl stehende und der Ketonrest an die andere Methingruppe des Benzalacetophenons getreten ist. Nimmt man hingegen an, dass die erwähnten Anlagerungen im umgekehrten Sinne stattfinden können, so lassen sich für die Dibenzaltriacetophenone structurverschiedene Formeln aufstellen, die den Zerfall der beiden Körper bei der Destillation ebenso gut erläutern.

Das bei 256° schmelzende Dibenzaltriacetophenon ist ebenso wie sein Isomeres in Alkohol schwer löslich und scheidet sich somit beim Erhitzen der alkoholischen Lösung von Benzaldehyd und Acetophenon mit concentrirter Natronlauge zum grössten Theile ab. Wir haben nun den in Alkohol gelösten Theil daraufhin untersucht, ob darin noch ein leicht löslicher Körper — das Benzaldiacetophenon — enthalten ist. Es gelang uns zunächst nur, die Anwesenheit einer niedrig schmelzenden Verbindung zu constatiren, die mit dem oben erwähnten *o*-Aethoxybenzaldiacetophenon grosse Aehnlichkeit besass. Die Ausbeute an dem neuen Condensationsproducte liess sich sehr bedeutend erhöhen, als wir die der Bildung des Benzaldiacetophenons entsprechenden Mengenverhältnisse der beiden Componenten (1 Mol. Benzaldehyd und 2 Mol. Acetophenon) nahmen und nur kurze Zeit im Wasserbade erhitzten. Noch glatter entstand die in Rede stehende Verbindung, als wir einen Ueberschuss an Acetophenon anwandten. Beim Erhitzen von 1 Mol. Benzaldehyd mit 3 Mol. Acetophenon war das gesammte Reactionsproduct in warmem Alkohol leicht löslich; das Dibenzaltriacetophenon vom Schmp. 256° bildete sich in diesem Falle nur in ganz geringer Menge. Es gelang nun leicht, nach ein- bis zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol, das Präparat auf einen

[1]) Journ. prakt. Chem. 35, 349 und 37, 522.

[2]) Diese Berichte 24, 307. [3]) Ann. d. Chem. 281, 24.

constanten Schmelzpunkt (85°) zu bringen, indessen zeigte seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure noch deutlich die Anwesenheit des Dibenzaltriacetophenons an. Als bestes Trennungsverfahren erwies sich mehrmaliges Umkrystallisiren aus einem Gemisch gleicher Mengen Eisessig und Alkohol. Das Dibenzaltriacetophenon krystallisirte aus diesem Gemisch langsamer aus und blieb in der Mutterlauge zurück.

Der neue, bei 85° schmelzende Körper besitzt die der Formel $C_{23}H_{20}O_2$ entsprechende Zusammensetzung, zerfällt beim Destilliren glatt in Benzalacetophenon und Acetophenon und lässt sich auch durch kurzes Kochen einer alkoholischen Lösung von Benzalacetophenon mit Acetophenon und concentrirter Natronlauge darstellen:

$$C_6H_5 . CH : CH . CO . C_6H_5 + CH_3 . CO . C_6H_5 = C_{23}H_{20}O_2.$$

Die letztere Bildungsweise zeigt an, dass der Körper als ein 1,5-Diketon, das Benzaldiacetophenon, $C_6H_5 . CH(CH_2 . CO . C_6H_5)_2$ aufzufassen ist.

Somit haben wir durch Anwendung von concentrirter Natronlauge drei neue Condensationsproducte des Benzaldehyds mit Acetophenon isolirt, die nach der allgemeinen Gleichung:

$$n C_6H_5CHO + (n + 1) CH_3 . CO . C_6H_5 = n H_2O + [n C_6H_5CHO + (n + 1) CH_3 . CO . C_6H_5 . n H_2O]$$

entstanden sind, sodass nun im Ganzen vier Körper (Benzalacetophenon, Benzaldiacetophenon und zwei isomere Dibenzaltriacetophenone) aus den genannten Componenten leicht und mit guter Ausbeute erhalten werden können.

Benzalacetophenon, $C_6H_5 . CH : CH . CO . C_6H_5$.

Zur Darstellung dieser schon öfters gewonnenen Verbindung hat sich folgende Vorschrift als praktisch erwiesen:

21 g Benzaldehyd und 24 g Acetophenon werden in 200 g Alkohol gelöst und 20 g 10procentige Natronlauge hinzugesetzt. Nach 24stündigem Stehen wird das auskrystallisirte Benzalacetophenon abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt. Das Benzalacetophenon unterscheidet sich durch die gelbe Farbe seiner Krystalle von den übrigen Condensationsproducten des Benzaldehyds mit Acetophenon, die alle rein weiss erscheinen. Die Thatsache ist um so auffallender, als das Benzalacetophenon nur eine, das Benzaldiacetophenon hingegen zwei und die Dibenzaltriacetophenone sogar drei Carbonylgruppen enthalten. Bei den ungesättigten Ketonen scheint deshalb die Atomgruppirung . CH : CH . als Chromophor zu functioniren; wird die doppelte Bindung gelöst, so resultiren farblose Verbindungen.

In conc. Schwefelsäure löst sich das Benzalacetophenon mit intensiv gelber Farbe, die Kryställchen färben sich vor dem Auflösen orange.

Benzaldiacetophenon, $C_6H_5 . CH(CH_2 . CO . C_6H_5)_2$.

10 g Benzaldehyd und 30 g Acetophenon werden in 100 g Alkohol gelöst und die Lösung nach dem Hinzufügen von 25 g 40procentiger Natronlauge $^1/_4$ Stunde im kochenden Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten setzt man Wasser zu und krystallisirt den so ausgefällten Niederschlag zunächst aus Alkohol, dann so lange aus einem Gemisch gleicher Theile Eisessig und Alkohol um, bis sich die Substanz in conc. Schwefelsäure ganz farblos löst.

Wie bereits erwähnt, lässt sich das Benzaldiacetophenon auch durch Paarung von Benzalacetophenon mit Acetophenon darstellen. Man löst 10 g Benzalacetophenon und 15—20 g Acetophenon in 100 g Alkohol, setzt 20 g 40procentiger Natronlauge hinzu und erwärmt das Gemisch $^1/_4$ Stunde im Wasserbade. Die Reinigung des Reactionsproductes wird dann wie oben beschrieben vorgenommen.

Das Benzaldiacetophenon krystallisirt aus Alkohol in dicken, weissen Prismen, die bei 85° schmelzen. Es löst sich in reiner conc. Schwefelsäure vollständig farblos auf, nach einigem Stehen kommt eine bläuliche Fluorescenz zum Vorschein, und nach 1—2 Tagen erscheint die Lösung schwach gelblich gefärbt und fluorescirt dann intensiv grün.

Analyse: Ber. für $C_{23}H_{20}O_2$.

Procente: C 84.14, H 6.09.

Gef. » » 84.39, » 6.25.

Beim Destilliren spaltet das Benzaldiacetophenon Acetophenon ab und geht glatt in Benzalacetophenon über:

$$C_6H_5 . CH . (CH_2 . CO . C_6H_5)_2 = C_6H_5 . CH : CH . CO . C_6H_5 + CH_3 . CO . C_6H_5.$$

Dibenzaltriacetophenon vom Schmp. 198°,

$$C_{38}H_{32}O_2 = \underset{C_6H_5}{CO} . CH_2 . \underset{C_6H_5}{CH} . \underset{CO . C_6H_5}{CH} \text{———} \underset{C_6H_5}{CH} . CH_2 . \underset{C_6H_5}{CO}.$$

Ein Gemisch von 21 g Benzaldehyd, 36 g Acetophenon, 200 g Alkohol und 50 g 40procentiger Natronlauge erwärmt man 12—24 Stunden lang auf 40—50°, fällt das Ganze mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag zuerst aus Eisessig, dann aus Benzol-Alkohol um.

Das Dibenzaltriacetophenon ist in Alkohol sehr schwer löslich, leicht löslich in Eisessig und sehr leicht löslich in warmem Benzol. Aus dem letzteren Lösungsmittel krystallisirt es in weissen Krystallkrusten, die unter dem Mikroskop als ein Conglomerat von Prismen erscheinen.

Analyse: Ber. für $C_{38}H_{32}O_3$.

Procente: C 85.07.

Gef. » » 84.81, 85.18, 85.04, 84.74, 85.04, 85.16.

Ber. Procente: H 5.97.

Gef. » » 6.07, 6.06, 6.39, 6.19, 6.12, 6.30.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Dibenzaltriacetophenon langsam auf. Erst nach einigem Stehen erscheint die Schwefelsäure roth gefärbt und besitzt eine zinnoberrothe Fluorescenz, die nach längerem Stehen wieder verschwindet.

Beim Destilliren werden glatt Benzalacetophenon und Acetophenon erhalten:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH.CH_2.CO.C_6H_5 \\ \quad\;\; \dot{C}H.CO.C_6H_5 \\ C_6H_5.CH.CH_2.CO.C_6H_5 \end{array} = 2\,(C_6H_5.CH:CH.CO.C_6H_5) + CH_3.CO.C_6H_5.$$

Suspendirt man das Dibenzaltriacetophenon in Alkohol und erhitzt nach Zusatz von concentrirter Natronlauge einige Stunden im Wasserbade, so geht es in das bei 256° schmelzende Isomere über.

Dibenzaltriacetophenon vom Schmp. 256°.

Bei der Darstellung dieses Isomeren wird das bei der Darstellung des bei 198° schmelzenden Dibenzaltriacetophenons angegebene Gemisch am Rückflusskühler im kochenden Wasserbade erhitzt. Nach einiger Zeit macht sich durch starkes Stossen die Ausscheidung von Krystallkrusten bemerkbar. Dieselben werden abfiltrirt und das Filtrat von Neuem eine Stunde lang erhitzt. Der nach dem Erkalten ausgeschiedene Niederschlag wird mit dem ersten vereinigt, mit Alkohol nachgewaschen, auf Porzellan getrocknet und aus Benzol krystallisirt. Beim Erkalten der Benzollösung scheiden sich dünne, glänzende Prismen aus, die beim Erhitzen matt werden unter Abgabe von 12 pCt. Benzol (Ber. für ($C_{38}H_{32}O_3 + C_6H_6$) 12.7 pCt. Benzol). Die aus Toluol umkrystallisirte Substanz verlor beim Erhitzen 14 pCt. Toluol (Ber. für $C_{38}H_{32}O_3 + C_7H_8$) 14.6 pCt.).

Ein sehr schönes Präparat erhält man, wenn man diese Verbindung trotz ihrer Schwerlöslichkeit aus viel Alkohol umkrystallisirt. Es resultiren alsdann lange, dünne, rosettenförmig gruppirte, glänzende Prismen.

Analyse: Ber. für $C_{38}H_{32}O_3$.
Procente: C 85.07, H 5.97.
Gef. » » 85.22, 84.97, 85.30, 85.01, » 5.80, 6.04, 6.08, 5.94.

Beim Eintragen der Kryställchen in reine concentrirte Schwefelsäure gehen dieselben langsam in Lösung. Die Flüssigkeit färbt sich fuchsinroth und besitzt eine zinnoberrothe Fluorescenz, die aber nach längerem Stehen verschwindet.

Bei der Destillation zerfällt auch dieses Isomere in Benzalacetophenon und Acetophenon.

Bern, Universitätslaboratorium.

272. St. v. Kostanecki und J. Tambor: Ueber die Einwirkung von Alkalien auf Benzalacetophenon und Benzaldiacetophenon.

(Eingegangen am 18. Mai.)

In der vorstehenden Abhandlung wurden zwei Condensationsproducte des Benzaldehyds mit Acetophenon beschrieben, die als Additionsproducte des Benzaldiacetophenons mit Benzalacetophenon aufgefasst worden sind. Um für diese Ansicht weitere Belege zu erbringen und gleichzeitig die Synthese ähnlicher Triketone mit ungleichen Componentenresten vorzubereiten, haben wir den Aufbau der beiden isomeren Dibenzaltriacetophenone durch Paarung des Benzalacetophenons mit Acetophenon resp. mit Benzaldiacetophenon gemäss den folgenden Gleichungen unternommen:

I. $2\,C_6H_5 . CH : CH . CO . C_6H_5 + CH_3 . CO . C_6H_5 = C_{38}H_{32}O_3$.

II. $C_6H_5 . CH : CH . CO . C_6H_5 + C_6H_5 . CH(CH_2 . CO . C_6H_5)_2 = C_{38}H_{32}O_3$.

Zunächst wurden entsprechend der Gleichung I 8 g Benzalacetophenon und 2.4 g Acetophenon in 80 g Alkohol gelöst, die Lösung mit 15 g 40 procentiger Natronlauge versetzt und das Gemisch einige Zeit im kochenden Wasserbade zum Sieden erhitzt. Es schied sich ein weisser Körper aus, der als das bei 256° schmelzende Dibenzaltriacetophenon erkannt wurde. Bei längerem Erwärmen desselben Gemisches auf nur 40—50° resultirte das Dibenzaltriacetophenon vom Schmp. 198°. Liess man das Gemenge bei Zimmertemperatur stehen, so bildet sich gleichfalls das letztere Isomere, indessen in schlechter Ausbeute, da der grösste Theil des Benzalacetophenons wegen seiner Schwerlöslichkeit in kaltem Alkohol nicht in Reaction treten konnte.

Bei den Gegenversuchen mit Benzalacetophenon allein ergab sich nun die unerwartete Thatsache, dass diese Verbindung auch ohne Zusatz von Acetophenon unter dem Einfluss von alkoholischer Natronlauge je nach der eingehaltenen Temperatur in die beiden isomeren Dibenzaltriacetophenone übergeführt werden kann. Beim Erhitzen im kochenden Wasserbade wurde wiederum das bei 256° schmelzende Dibenzaltriacetophenon, beim Erwärmen auf 40—50° dasjenige vom Schmp. 198° erhalten. Selbst in der Kälte bildete sich in geringer Menge der letztere Körper, wenn man die mit concentrirter Natronlauge versetzte alkoholische Lösung des Benzalacetophenons 5—8 Tage stehen liess. Die Ausbeute in den beiden ersten Fällen war reichlich, aber doch schlechter als bei den Parallel-Versuchen unter Zusatz von Acetophenon, weshalb wir bestimmt behaupten können, dass das zugesetzte Acetophenon in der That in Reaction getreten ist. Man kann

jedoch hieraus nicht den Schluss ziehen, dass sich das Acetophenon im Sinne folgender Gleichungen:

$$C_6H_5 . CH : CH . CO . C_6H_5 + CH_3 . CO . C_6H_5 = C_6H_5 . CH(CH_2 . CO . C_6H_5)_2$$

$$C_6H_5 . CH(CH_2 . CO . C_6H_5)_2 + C_6H_5 . CH:CH . CO . C_6H_5 = C_{38}H_{32}O_3$$

bei der Bildung der Dibenzaltriacetophenone betheiligt hat. Da sich nämlich die Entstehung der Dibenzaltriacetophenone aus Benzalacetophenon allein durch die Gleichung:

$$3\,C_6H_5 . CH : CH . CO . C_6H_5 + H_2O = C_{38}H_{32}O_3 + C_6H_5CHO$$

wiedergeben lässt, so kann man auch annehmen, dass der abgespaltene Benzaldehyd durch die alkoholische Lauge nicht verändert wird, sondern mit dem zugesetzten Acetophenon zu Benzalacetophenon zusammentritt, welches dann wiederum in ein Dibenzaltriacetophenon übergeführt wird.

Um nun zu zeigen, dass die Dibenzaltriacetophenone nicht als Umwandlungsproducte des Benzalacetophenons, sondern als Additionsproducte von Benzalacetophenon an Benzaldiacetophenon zu betrachten sind, haben wir die letzteren zwei Körper bei Anwesenheit von starker Natronlauge mit einander zu paaren versucht (s. Gleichung II).

2 g Benzalacetophenon und 3.3 g Benzaldiacetophenon wurden in 30 g Alkohol gelöst, mit 6 g 40 procentiger Natronlauge versetzt und bei 40—50° mehrere Stunden stehen gelassen. Wir erhielten das bei 198° schmelzende Dibenzaltriacetophenon in guter Ausbeute, bedeutend mehr als beim Stehenlassen von 2 g Benzalacetophenon allein unter ganz denselben Bedingungen. Da ein zweiter Controllversuch mit Benzaldiacetophenon allein das in Rede stehende Dibenzaltriacetophenon in fassbarer Menge nicht lieferte, so muss man annehmen, dass sich das Benzaldiacetophenon thatsächlich an das Benzalacetophenon entsprechend der Gleichung II angelagert hat.

Aus den analogen Versuchen bei 100° lässt sich hingegen kein Schluss ziehen. Das Benzaldiacetophenon spaltet nämlich beim Kochen im Wasserbade mit alkoholischer Natronlauge Acetophenon ab und liefert das bei 256° schmelzende Dibenzaltriacetophenon:

$$2\,C_6H_5 . CH(CH_2 . CO . C_6H_5)_2 = C_{38}H_{32}O_3 + CH_3 . CO . C_6H_5.$$

Aus der vorliegenden Untersuchung folgt somit, dass sowohl die ungesättigten Ketone als auch diejenigen 1.5-Diketone, welche Methylengruppen neben Carbonylen enthalten, unter dem Einfluss von Alkalien die gegen Alkalien beständigeren (1.4'.7)-Triketone liefern können, eine Thatsache, die bei der Gewinnung von unsymmetrischen 1.5-Diketonen und der eventuellen Darstellung von (1.4'.7)-Triketonen aus ungleichen Componenten berücksichtigt werden muss. Wir möchten dies um so mehr betonen, als bereits Synthesen von unsymmetrischen

1.5-Diketonen durch Anlagerung von Körpern mit »sauren Methylenwasserstoffatomen« an ungesättigte Ketone bei Gegenwart von Alkalien oder Natriumalkoholat und unter Bedingungen ausgeführt worden sind, die zuweilen Gegenversuche mit den ungesättigten Ketonen allein (resp. den Nachweis der Abwesenheit eines (1.4'.7)-Triketons in dem Reactionsproducte) als erwünscht erscheinen lassen.

Als ein vorzügliches Reagenz auf die Reinheit der 1.5-Deketone hat sich in den im hiesigen Laboratorium bisher studirten Fällen die concentrirte Schwefelsäure erwiesen. Da sich die ungesättigten Ketone mit orangegelber Farbe, die 1.5-Diketone farblos oder schwach gelblich (mit blauer bis grüner Fluorescenz) und die (1.4'.7)-Triketone mit rother Farbe in concentrirter Schwefelsäure lösten, so konnte man darin zuweilen willkommene Anhaltspunkte über die Natur oder die Reinheit eines Condensationsproductes der Aldehyde mit Ketonen finden.

Bern, Universitätslaboratorium.

---

273. O. Hinsberg und P. Koller: Ueber die Einwirkung der Aldehyde auf aromatische Orthodiamine.

[IV. Abhandlung.]

(Eingegangen am 28. Mai.)

Vor einiger Zeit machten Hinsberg und Funcke[1]) die Beobachtung, dass sich *p*-Nitrobenzaldehyd mit *o*-Phenylendiamin in neutraler Lösung zu den Verbindungen

$H_2N.C_6H_4.N:CHC_6H_4NO_2$ und $C_6H_4(N:CHC_6H_4NO_2)_2$

vereinigt. In Verfolg dieser Beobachtung können wir durch das beifolgende experimentelle Material darthun, dass die eben angeführte Reaction anscheinend einen allgemeinen Charakter trägt, d. h. dass aromatische Orthodiamine mit beliebigen aromatischen Aldehyden in neutraler Lösung unter Wasseraustritt zu Verbindungen der Formel

$H_2N.C_xH_y.N:CHR$ und $C_xH_y(N:CHR)_2$

zusammentreten.

Auch die Condensationsproducte des Acetessigäthers mit den Orthodiaminen der Benzolreihe haben nach unseren Versuchen eine analoge Structur, so kommt z. B. dem aus *o*-Phenylendiamin und Acetessigäther entstehenden Product eine der beiden folgenden Formeln zu:

$H_2N.C_6H_4.N:C<\begin{matrix}CH_3\\CH_2.COOR\end{matrix}$ oder $NH_2.C_6H_4.NH.C<\begin{matrix}CH_3\\CH.COOR\end{matrix}$.

[1]) Hinsberg und Funcke, diese Berichte **27**, 2187, s. a. Hinsberg, diese Berichte **20**, 1585; **19**, 2025.

Die von Ladenburg[1]) eingeführte Formulirung für derartige Körper, z. B.

$$C_6H_4(NH)_2C{<}\begin{matrix}CH_3\\CH_2\end{matrix}.COOR$$

ist zu verwerfen.

Wir bringen ferner einige weitere Beispiele für die Condensation der Orthodiamine mit Aldehyden in saurer Lösung, wobei die Regel, dass in diesem Falle Abkömmlinge der Imidazolreihe entstehen, bestätigt wird.

Benzyliden-*o*-Phenylendiamin, $H_2N.C_6H_4.N:CHC_6H_5$.

5 g fein gepulvertes *o*-Phenylendiamin werden in wenig Alkohol suspendirt und unter starker Abkühlung in einer Kältemischung und Umschütteln mit einem Mol. Gew. Benzaldehyd versetzt. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein gelber Krystallbrei ab, der rasch abgesaugt und mit etwas abgekühltem Alkohol gewaschen wird. Zur Reinigung wird die Benzylidenverbindung möglichst rasch auf einem Thonteller getrocknet und dann mehrmals aus Ligroïn (Sdp. 40—50°) umkrystallisirt. Die reine Verbindung schiesst aus Petroläther in gelben Krystallen an, welche bei 60—61° schmelzen. Die Verbindung ist löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn, kaum löslich in Wasser. In trockenem Zustande ist sie beständig, wird jedoch in feuchtem Zustand durch den Sauerstoff der Luft rasch verändert.

Benzyliden-*o*-Phenylendiamin geht leicht in das um 2 Wasserstoffatome ärmere Imidazol vom Schmp. 280° über

$$C_6H_4\begin{matrix}N:CHC_6H_5\\NH_2\end{matrix} \rightarrow C_6H_4\begin{matrix}N\\NH\end{matrix}\!\!>C_6H_5$$

und zwar:

1. Beim Erhitzen der trocknen Substanz während längerer Zeit auf höhere Temperatur (100°), offenbar findet hierbei wie in den folgenden Fällen Oxydation durch den Luftsauerstoff statt.

2. Beim Kochen einer alkoholischen oder ätherischen Lösung an der Luft.

3. Beim Erwärmen mit Mineralsäuren, wobei zunächst eine theilweise Spaltung in Benzaldehyd und ein Salz des *o*-Phenylendiamins, dann eine Wiedervereinigung der Componenten unter gleichzeitiger Oxydation stattfindet.

Benzyliden-*o*-Phenylendiamin ist seinen Eigenschaften und seiner Entstehung nach vollkommen analog dem *p*-Nitrobenzyliden-*o*-Phenylendiamin[2]) für dessen Constitution s. Z. ein Beweis erbracht wurde.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{12}N_2$.
Procente: C 79.59, H 6.12, N 14.29.
Gef. » » 79.28, » 6.37, » 14.66.

[1]) Ladenburg und Rügheimer, diese Berichte, **12**, 2025.

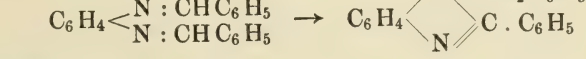
[2]) Hinsberg und Funcke, diese Berichte **27**, 2190.

Dibenzyliden-*o*-Phenylendiamin, $C_6H_4(N:CHC_6H_5)_2$.

5 g fein zerriebenes *o*-Phenylendiamin werden in wenig Alkohol suspendirt und unter starker Abkühlung (—20°) mit 2 Mol. Gew. Benzaldehyd versetzt. Nach kurzem Umschütteln verschwindet das Diamin und an seine Stelle tritt eine reichliche Abscheidung anscheinend homogener Krystalle. Wir haben dies primäre Reactionsproduct, welches bei Zimmertemperatur zu einer dicken, schwach gefärbten Flüssigkeit zerfliesst, nicht weiter untersucht und können daher nur die Vermuthung aussprechen, dass entweder ein Additionsproduct von Benzaldehyd und Phenylendiamin oder eine raumisomere Modification des gleich zu beschreibenden Dibenzyliden-*o*-Phenylendiamins vom Schmp. 106° vorliegt.

Dieses letztere entsteht, wenn man das primäre ölige Reactionsproduct einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur in einem geschlossenen Gefässe stehen lässt. Es erstarrt dann vollständig zu einer krystallinischen Masse, welche sich beim Umkrystallisiren aus Ligroïn in blassgelbe gestreckte Prismen vom Schmp. 106° verwandelt. Die Verbindung ist löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn, unlöslich in Wasser.

Beim Erwärmen mit Mineralsäuren, z. B. verdünnter Salzsäure, wird das Dibenzyliden-*o*-Phenylendiamin zunächst — wenigstens theilweise — in Benzaldehyd und *o*-Phenylendiamin gespalten. Beim längeren Erwärmen vereinigen sich die beiden Componenten wieder unter Bildung von salzsaurem Benzaldehydin. Eine directe Umlagerung in Benzaldehydin findet statt, wenn man die Dibenzylidenverbindung längere Zeit in alkoholischer Lösung sich selbst überlässt oder wenn man sie während längerer Zeit über ihren Schmelzpunkt erhitzt.



Analyse: Ber. für $C_{20}H_{16}N_2$.

Procente: C 84.5, H 5.63, N 9.86.

Gef. » » 84.16, » 5.89, » 10.25.

Benzyliden-1.2-Naphtylendiamin, $H_2N.C_{10}H_6.N:CHC_6H_5$.

3 g 1.2-Naphtylendiamin werden in möglichst wenig Alkohol gelöst und unter Abkühlung mit der berechneten Menge (1 Mol. Gew.) Benzaldehyd versetzt. Der sich alsbald abscheidende gelbe Niederschlag wird zur vollständigen Reinigung ein oder zweimal aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so gelbe Kryställchen vom Schmp. 156—157°, welche schwerlöslich in kaltem Alkohol, nahezu unlöslich in Wasser sind.

Beim Erwärmen mit Salzäure wird Benzaldehyd entwickelt, welcher nach einiger Zeit wieder verschwindet, indem er sich an der

Bildung von — übrigens nicht näher untersuchten — Basen der Imidazolreihe betheiligt.

Im Gegensatz zum Benzyliden-*o*-phenylendiamin, welches schon durch den Luftsauerstoff in die um zwei Wasserstoffatome ärmere Imidazolbase übergeführt wird, ist das Benzyliden-*o*-naphtylendiamin ein recht beständiger Körper, welcher sich beim Durchleiten von Luft durch seine siedende alkoholische Lösung nicht verändert und welcher auch von schwachen Oxydationsmitteln, z. B. Chloranil, in alkoholischer Lösung nicht oder nur langsam angegriffen wird. Es gelingt jedoch das Benzylidennaphtylendiamin durch Erwärmen mit einer Auflösung von Brom in Natronlauge in das entsprechende Derivat der Imidazolreihe, das Phenylnaphtimidazol vom Schmp. 210° überzuführen. Dass die hier als Benzyliden-*o*-naphtylendiamin aufgeführte Verbindung wirklich die Gruppe N : C enthält, wird ausser anderem durch ihre intensiv gelbe Farbe bewiesen. Die Stellung der N : C-Gruppe — ob α oder β — haben wir noch nicht nachgewiesen.

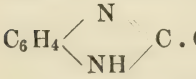
Versuche zur Herstellung des Dibenzyliden-*o*-naphtylendiamins haben nicht zum Ziele geführt. Ein zweites Molekül Benzaldehyd wirkt auf eine alkoholische Lösung oder Suspension der Monobenzylidenverbindung in der Kälte auch beim längeren Stehen nicht ein; erwärmt man das Gemisch auf dem Wasserbade, so entsteht eine gegen Salzsäure beständige Imidazolbase, aber kein Dibenzyliden-*o*-naphtylendiamin. Die Versuche zur Herstellung dieser Verbindung sollen fortgesetzt werden.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{14}N_2$.
Procente: C 82.93, H 5.69, N 11.38.
Gef. » » 82.75, » 5.86, » 11.38.

Amidophenylimido-β-buttersäureäthyläther,

$$H_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : C{<}\begin{matrix}CH_3\\CH_2\,COO\,C_2H_5\end{matrix}.$$

Wir erhielten diese Verbindung beim Schütteln von fein zerriebenem *o*-Phenylendiamin mit der äquivalenten Menge Acetessigäther. Die Masse erstarrt nach einiger Zeit krystallinisch und wird zur Reinigung aus Petroläther umkrystallisirt. Man erhält so farblose oder schwach gelb gefärbte Blättchen vom Schmp. 85°, welche kaum löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, mässig löslich in Ligroïn sind. Beim Erwärmen mit Mineralsäure wird Acetessigäther abgespalten. Längeres Erhitzen über den Schmelzpunkt bewirkt Spaltung in Essigäther und Methylbenzimidazol,



Analyse: Ber. für $C_{12}H_{16}N_2O_2$.
Procente: C 65.45, H 7.27, N 12.73.
Gef. » » 65.81, » 7.67, » 13.07.

Isomere Verbindung vom Schmp. 59°. Die Condensation von Acetessigäther und Orthophenylendiamin wurde in der eben beschriebenen Weise mehrfach wiederholt und lieferte in der Regel direct das bei 85° schmelzende Product; in einem Falle wurde indess unter anscheinend den gleichen Versuchsbedingungen eine labile Modification erhalten. Dieselbe krystallisirt aus Petroläther in langen weissen Nadeln vom Schmp. 59°. Sie geht beim öfteren Umkrystallisiren aus Ligroïn vollständig in die stabile Modification vom Schmp. 85° über und verhält sich in ihren Reactionen ganz wie diese. So zerfallen beide Modificationen beim Erwärmen für sich in Essigäther und Methylbenzimidazol, beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure dagegen in *o*-Phenylendiamin und Acetessigester.

Dass die Bedingungen, unter denen die labile Modification entsteht, noch genauer festgestellt werden müssen, geht aus dem eben angeführten hervor. Ihre Constitution ist vielleicht diejenige einer substituirten Amidocrotonsäure, $C_6H_4 \begin{cases} NH \cdot C(CH_3) \\ NH_2 \end{cases} CH \cdot COOC_2H_5$.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{16}N_2O_2$.

Procente: N 12.73.

Gef. » » 12.84.

p-Nitrobenzylidenamidophenylimido-β-buttersäure-äthylester,

$$O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot N : C < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \end{matrix} COOC_2H_5.$$

Ein Molekül Amidophenylimidobuttersäureester (Schmp. 85°) wurde in möglichst wenig kaltem Alkohol gelöst, mit einer kalten concentrirten Auflösung von *p*-Nitrobenzaldehyd (1 Mol.) versetzt und nun in eine Kältemischung gestellt. Die alsbald beginnende Abscheidung des aus scharlachrothen feinen verfilzten Nadeln bestehenden Niederschlages der Nitrobenzylidenverbindung ist nach Verlauf einiger Stunden vollendet. Die Verbindung ist nach dem Abwaschen mit gekühltem Alkohol analysenrein; sie ist unlöslich in Wasser, mässig löslich in Alkohol; der Schmelzpunkt liegt bei 99°. Längeres Kochen der alkoholischen Lösung wirkt zersetzend. Beim Erwärmen mit Mineralsäuren spaltet sie Acetessigäther ab, enthält also noch die Atomgruppirung des Ausgangsmaterials.

Die alkoholischen Mutterlaugen, welche nach dem Abfiltriren der Nitrobenzylidenverbindung verbleiben, hinterlassen nach dem Verdunsten kleine Mengen von *p*-Nitrophenylbenzimidazol (Schmp. 322°), welche offenbar einer Abspaltung von Acetessigäther und gleichzeitiger Oxydation ihr Dasein verdanken. Wir betrachten die Bildung der Nitrobenzylidenverbindung aus dem Condensationsproduct von Acetessigäther und Phenylendiamin als einen Beweis für das Vorhandensein einer Amidogruppe in demselben.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{19}N_3O_4$.
Procente: C 64.59, H 5.38, N 11.9.
Gef. » » 64.44, » 5.29, » 11.8.

o-Amidophenylimidobuttersäuremethylester,

$$H_2N . C_6H_4 . N : C < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 . COOCH_3 \end{matrix}.$$

Die Einwirkung des Acetessigsäuremethylesters auf *o*-Phenylendiamin verläuft in ganz derselben Weise wie diejenige des Aethyläthers. Das Reactionsproduct krystallisirt aus Ligroïn in weissen Nadeln vom Schmp. 87°. Beim Zusammenbringen mit *p*-Nitrobenzaldehyd entsteht ebenfalls eine roth gefärbte Nitrobenzylidenverbindung, die nicht näher untersucht wurde.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{14}N_2O_2$.
Procente: N 13.33.
Gef. » » 13.20.

Amidobenzaldehydin, $H_2N . C_6H_3 \langle \begin{matrix} N . CH_2 . C_6H_5 \\ \\ N \end{matrix} \rangle C . C_6H_5$.

Uebergiesst man salzsaures Triamidobenzol (1 . 2 . 4) mit einer alkoholischen Lösung von 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd und lässt die Mischung unter öfterem Umschütteln während mehrerer Tage stehen, so verwandeln sich die sandigen Krystalle des salzsauren Triamins in derbe farblose, oder schwach grünliche Krystalle, welche im Wesentlichen aus dem Chlorhydrat der entsprechenden Aldehydinbase bestehen.

Die aus dem event. vorher umkrystallisirten Chlorhydrat in Freiheit gesetzte Base zeigte wenig Neigung, aus ihren Lösungen zu krystallisiren. Wir reinigten sie durch Auflösen in Alkohol, Entfärben mit Thierkohle, und Wiederabscheiden durch Zusatz eines kleinen Quantums einer concentrirten wässrigen Kochsalzlösung. Nach zwei oder dreimaliger Wiederholung dieser Procedur erhält man ein vollkommen einheitliches krystallinisches Pulver. Die Aldehydinbase schmilzt bei 121°; sie ist wenig löslich in Wasser, leicht, mit blauer Fluorescenz, löslich in Alkohol.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{17}N_3$.
Procente: N 14.04.
Gef. » » 14.34.

Chlorhydrat, $C_{20}H_{17}N_3 . 2HCl$. Dasselbe lässt sich aus stark verdünnter Salzsäure, worin es auch in der Wärme schwer löslich ist, umkrystallisiren und wird so in Form eines weissen Pulvers erhalten.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{19}N_3Cl_2$.
Pocente: Cl 19.09.
Gef. » » 19.12.

$\alpha\beta$-Naphtobenzaldehydin, $C_{10}H_6 \langle \begin{matrix} N . CH_2C_6H_5 \\ \\ N \end{matrix} \rangle C . C_6H_5$.

5 g 1.2-Naphtylendiaminchlorhydrat werden in der Wärme in starker Essigsäure gelöst und mit 4.7 g Benzaldehyd versetzt. Beim

Erkalten scheidet sich das Chlorhydrat der Aldehydinbase ab. Die mit Ammoniak in Freiheit gesetzte Base krystallisirt aus Alkohol in kleinen Prismen vom Schmp. 117°. Die Zusammensetzung wurde durch die Analyse bestätigt:

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{18}N_2$.

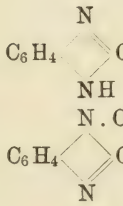
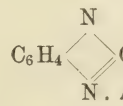
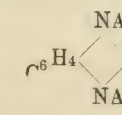
Procente: N 8.38.

Gef. » » 8.44.

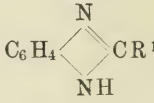
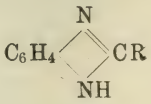
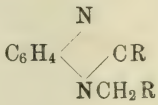
o-Phenylendiamin und Acetaldehyd (alkoholische Lösung).

Wie Otto Fischer und H. Wreszinski[1]) gefunden haben, bildet sich beim Zusammenbringen von Formaldehyd mit *o*-Phenylendiamin in neutraler (alkoholischer) Lösung ein basischer Körper, welcher das doppelte Molekulargewicht der in saurer Lösung entstehenden Aldehydinbase hat. Wir haben eine ähnliche Erfahrung gemacht, als wir Acetaldehyd (2 Mol.) mit *o*-Phenylendiamin (1 Mol.-Gew.) in alkoholischer Lösung erwärmten. Das entstehende Product ist anscheinend ölig; es siedet über 300° und geht beim Erwärmen mit Salzsäure nicht in die entsprechende Aldehydinbase, das Acetaldehydin, über. Offenbar gehört die Verbindung der von O. Fischer und Wreszinski entdeckten Körperklasse an, deren Constitution noch unaufgeklärt ist.

Es sei erlaubt, zum Schlusse diejenigen Erfahrungen zusammenzustellen, welche bisher beim Studium der Einwirkung aromatischer Orthodiamine auf Aldehyde gemacht worden sind.

	Aromatische Aldehyde in neutraler Lösung	Aromatische Aldehyde in saurer Lösung
o-Diamine z. B. $C_6H_4<^{NH_2}_{NH_2}$	$C_6H_4<^{N:CHR}_{NH_2}$ $C_6H_4<^{N:CHR}_{N:CHR}$ (Die Pseudoform $C_6H_4<^{NH}_{NH}>CHR$ bisher nicht beobachtet.)	
Monoalkyl-*o*-diamine	$C_6H_4<^{N:CHR^1)}_{NHA}$ (Die Pseudoform $C_6H_4<^{NH}_{NA}>CHR$ bisher nicht sicher beobachtet.)	
s-Dialkyl-*o*-diamine		

[1]) Diese Berichte **25**, 2711. [2]) O. Fischer, diese Berichte **25**, 2827.

	Fette Aldehyde in neutraler Lösung	Fette Aldehyde in saurer Lösung
o-Diamine z. B. $C_6H_4<^{NH_2}_{NH_2}$	Hochsiedende Basen von unbekannter Constitution, polymer mit den Aldehydinen. 	 

Genf. Universitätslaboratorium.

---

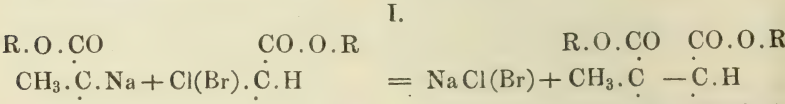
274. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen. X. Combinationen, welche zu Estern der Methylacetylentetracarbonsäure (Butansäure-2-methylsäure-3-dimethylsäure) führen sollten.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]

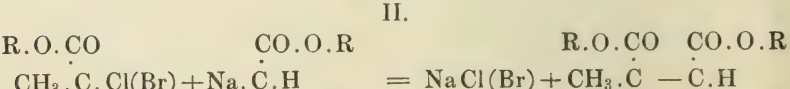
(Eingegangen am 18. Mai.)

Die in dieser Abhandlung beschriebenen Verkettungsprocesse[2]) sollten bei normalem Verlauf zu Monomethylacetylentetracarbonsäureester führen:

I.



II.



Diesen beiden Gleichungen entsprechen vier Combinationen, die zugleich erklären konnten, ob die Chlorderivate wesentlich anders reagirten, als die Bromderivate. Um ferner zu erfahren, ob bei diesen Reactionen ein Unterschied dadurch bedingt würde, das R entweder mit Methyl oder Aethyl besetzt ist, fügte ich noch zwei der ersten Gleichung entsprechende Versuche in der Methylestergruppe hinzu, welche zuerst beschrieben werden sollen.

---

[1]) Hinsberg und Funcke, diese Berichte **26**, 3092.

[2]) Vorläufige Mittheilung: Diese Berichte **27**, 1493.

1. Natriummethylmalonsäuredimethylester und Chlormalonsäuredimethylester.

Verwendet: 23 g Natrium, 230 g Methylalkohol, 140 g Methylmalonsäuredimethylester (Siedepunkt 174—176° bei 760 mm), 170 g Chlormalonsäuredimethylester (Siedepunkt 206—208° bei 772 mm).

Neutral nach vierstündigem Kochen. Der Alkohol wurde abdestillirt, das Zurückbleibende mit Wasser geschieden, das Wasser angeäthert. Aus den gewonnenen Oelen setzten sich 10 g Krystalle vom Schmp. 136° ab. Diese erwiesen sich als Acetylentetracarbonsäureester[1]).

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{14}O_8$.

Procente: C 45.80, H 5.34.

Gef. » » 45.36, » 5.56.

Die Verseifung mit Salzsäure gab Bernsteinsäure. Schmp. 185—187°.

Analyse: Ber. für $C_4H_6O_4$.

Procente: C 40.68. H 5.09

Gef. » » 40.33. » 5.11.

Die ölige Mutterlauge betrug 230 g. Rectification bei 10 mm Druck.

—100°: 123 g	150—200°: 11.5 g	Rückstand 5.0 g
100—150°: 61.5 »	200—225°: 22.0 »	Verlust 7.0 »

Die beiden letzten Fractionen erstarrten. 13.5 g farblose Krystalle konnten abgesogen werden. Der Schmelzpunkt (110°) stieg nach dem Umkrystallisiren aus Methylalkohol auf 112°.

Der Analyse nach schien das normale Verkettungsproduct — Methylacetylentetracarbonsäuremethylester, $C_{11}H_{16}O_8$ — nicht vorzuliegen, sondern der ungesättigte Dicarbintetracarbonsäuremethylester, $C_{10}H_{12}O_8$.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{16}O_8$.

Procente: C 48.18, H 5.80.

Ber. für $C_{10}H_{12}O_8$.

Procente: C 46.15, H 4.62.

Gef. « 46.12, » 4.93.

Dass der Schmelzpunkt um 9° niedriger lag, als er für den reinen Ester[2]) gefunden wurde, ist jedenfalls darauf zurückzuführen, dass diesen Krystallen noch der zuvor erwähnte Acetylentetracarbonsäureester beigemischt war. Es wurde früher gezeigt, dass ein Gemisch dieser beiden Ester bei 110—115° schmilzt. Durch Verseifung des vorliegenden Präparates mit Salzsäure wurde ein Säuregemisch erhalten, welches bei etwa 190° schmolz. Als dieses zur Vollendung der Kohlensäureabspaltung mit Salzsäure im Rohr auf 180° erhitzt wurde, trat zwar theilweise Verkohlung ein, die braune fluorescirende

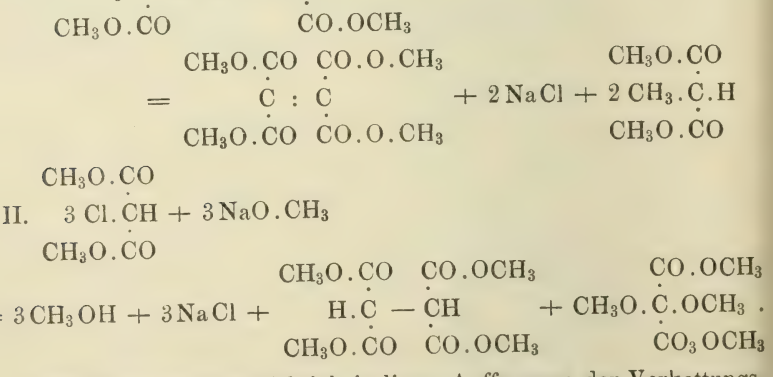
[1]) Diese Berichte **29**, 1279. [2]) Diese Berichte **29**, 1283.

Lösung aber gab nach dem Eindampfen einen Rückstand, welcher im Vacuum destillirt werden konnte. Das krystallinisch erstarrende Destillat lieferte, aus heissem Wasser umkrystallisirt, Bernsteinsäure, Schmp. 189—190°. Sie konnte nur dem Acetylentetracarbonsäureester entstammen.

Die öligen Mutterlaugen der zuletzt erwähnten Esterkrystalle wurden bei 10 mm weiter rectificirt:

—100°:	5.7 g	140—160°:	6.7 g	200—220°:	4.5 g
100—120°:	29.8 g	160—180°:	2.2 g	Rückstand:	2.0 g
120—140°:	18.3 g	180—200°:	7.7 g	Verlust:	5.6 g

Aus den Fractionen von 160° an konnten nur noch 1.2 g Krystalle gewonnen werden (Schmp. 112—120°). Um nun auf den Methylacetylentetracarbonsäuretetramethylester zu prüfen, welcher sich in diesen Fractionen hätte finden müssen, wurden die Oele verseift. Nach entsprechender Aufarbeitung konnte jedoch nur Fumarsäure (aus Dicarbintetracarbonsäureester) und Bernsteinsäure (aus Acetylentetracarbonsäureester stammend) nachgewiesen werden, daneben wurde ein in Benzol unlöslicher Syrup erhalten, aus dem eine geringe Menge einer gegen 170° schmelzenden Säure isolirt wurde. Monomethylbernsteinsäure (Brenzweinsäure, Schmp. 112°) war dagegen nicht auffindbar. Die öligen, hochsiedenden Fractionen sind daher als ein Gemisch der erwähnten beiden vierbasischen Ester zu betrachten. Der im Sinne der Structurchemie anomale Verlauf der Reaction entsprach offenbar den beiden Gleichungen:



Zum Nachweis der Richtigkeit dieser Auffassung der Verkettungsprocesse musste auch der nach der Gleichung I regenerirte Methylmalonsäuredimethylester und der in der Gleichung II formulirte Mesoxalsäuretetramethyläther (Dimethoxymalonsäuredimethylester) aufgesucht werden. Die erstere Verbindung musste in dem bei der oben beschriebenen Destillation erhaltenen Vorlauf (123 g: —100°)

enthalten sein. Diese Fraction bestand in der That hauptsächlich aus Methylmalonsäuredimethylester. Die Uebersicht der einzelnen Fractionen zeigt, dass dieser Ester grösstentheils unverändert zurückgewonnen wurde, dass er sich also an den Verkettungen nicht betheiligt hat.

b = 780 mm:

—165°: 5.7 g	180—185°: 22.5 g	200—205°: 2.3 g
165—170°: 3.6 »	185—190°: 8.1 »	Rückstand: 1.5 »
170—175°: 21.0 »	190—195°: 3.2 »	Verlust: 2.2 »
175—180°: 50.4 »	195—200°: 1.5 »	Summa: 123.0 g

Ein anderer Körper war hier offenbar nicht zu suchen. Die Fractionen, welche bei der oben mitgetheilten zweiten Rectification im Vacuum (b = 10 mm) bis 140° übergegangen waren, sollten von den Ausgangsmaterialien den etwa intact gebliebenen Chlormalonsäuredimethylester (Schmp. 206—208° bei 772 m) enthalten. Die Rectification derselben (b = 775 mm, ergab:

—190°: 9.0 g	205—210°: 3.3 g	225—230°: 2.6 g
190—195°: 5.5 »	210—215°: 4.2 »	230—235°: 1.8 »
195—200°: 5.8 »	215—220°: 9.4 »	Rückstand: 1.0 »
200—205°: 3.3 »	220—225°: 6.3 »	Verlust: 2.6 »

Alle Fractionen stellten farblose Oele dar. Es war ersichtlicherweise ausser dem Chlorester noch eine andere Verbindung vorhanden. Die Hauptfraction (215—220°) enthielt nur sehr wenig Chlor (1.97 pCt.) und gab bei der Analyse Zahlen, die für den gesuchten Mesoxaläther

$$(CH_3O)_2C(CO.O.CH_3)_2$$

sprechen.

Analyse: Ber. für $C_7H_{12}O_6$.

Procente: C 43.75, H 6.25

Gef. » » 43.42, « 6.02

Dieser Befund ist von grossem Interesse, denn er zeigt, dass nicht nur, wie mehrfach beobachtet[1]) Mononatriummalonester so reagiren kann, wie Dinatriumester, sondern dass auch Monochlormalonester Derivate liefern kann, welche eigentlich vom Dichlorester abgeleitet werden müssen.

2. Natriummethylmalonsäuredimethylester und Brommalonsäuredimethylester.

Verwendet: 23 g Natrium; 230 g Methyalkohol; 146 g Methylester; 214 g Bromester (Schmp. 115—118° bei 10 mm.) Lebhafte Reaction, sofort neutral. Nach dem Abdestilliren des Alkohols, Scheiden mittels Wasser und Aether bleiben 65.5 g Krystalle. Aus der wässrigen Lösung wurden noch weitere 6 g gewonnen. Der Schmelzpunkt lag nach dem Umkrystallisiren aus heissem Methyl-

[1]) Diese Berichte 29, 966.

alkohol bei 136°. Bei dem Versuch, den Körper auf seine Einheitlichkeit durch Destillation im Vacuum zu prüfen, ging zwar das Meiste um 200° über, es ergab sich aber kein ausgesprochener Siedepunkt.

Ausser den Krystallen wurden 178 g Rohöl erhalten. Bei 10 mm Druck zerfiel dasselbe in folgende Fractionen:

A) I.	—100°: 85.0 g	III.	150—200°: 42.5 g	Rückstand:	5.0 g
II.	100—150°: 27.5 »	VI.	200—215°: 8.5 »	Verlust:	9.5 »

Die erste Fraction bestand hauptsächlich aus regenerirtem Methylmalonsäureester (b = 761 mm):

B)	—165°: 0.1 g	175—180°: 10.8 g		190—195°: 12.6 g	
	165—170°: 0.8 »	180—185°: 37.4 »		195—200°: 4.7 »	
	170—175°: 2.5 »	185—190°: 15.0 »		Verlust:	1.1 »

Vergleicht man die hier erhaltenen drei Hauptfractionen (175—190°: 63.2 g) mit den oben sub 1) für regenerirten Methylmalonester mitgetheilten (170—185°: 93.9 g), so ist ersichtlich, dass bei der hier in Rede stehenden Reaction ein grösserer Antheil des in Arbeit genommenen Esters (146 g) anderweitig sich umgesetzt hat, was auf die energischere Wirkung des Broms gegenüber dem Chlor zurückzuführen ist.

Die drei höchstsiedenden Fractionen der Destillation A stellten Oele dar. Sie wurden mit wasserfreiem Aether versetzt. Während Fraction I klar blieb, schieden III und IV Krystalle ab, welche mit den oben beschriebenen identisch waren. Ihre Menge betrug 11 g. Aus den ätherischen Mutterlaugen wurde der Aether abdestillirt und dann der Rückstand im Vacuum rectificirt (b = 10 mm):

C)	100—120°: 14.6 g	160—180°: 11.5 g		Rückstand:	3.5 g
	120—140°: 7.0 »	180—200°: 14.0 »		Verlust:	2.4 »
	140—160°: 3.0 »	200—215°: 11.5 »			

Durch nochmaliges Behandeln mit Aether wurden noch 1.2 g Krystalle aus den beiden letzten Fractionen gewonnen. Alle Krystalle (im Ganzen 83.7 g) schmolzen bei 136° und erwiesen sich als der früher[1]) beschriebene sechsbasische Pentandisäure-2,3,3,4-tetramethylsäurehexamethylester.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{20}O_{12}$.

Procente: C 45.84, H 5.02.

Gef. » » 45.85, 45.62, » 5.16, 5.06.

Die Verseifung mit Salzsäure lieferte Tricarballylsäure, Schmp. 158—159°.

Analyse: Ber. für $C_6H_8O_3$.

Procente: C 40.91, H 4.55

Gef. » » 40.05, » 4.56

Es erübrigt noch nachzuweisen, ob das normale Verkettungsproduct: der Methylacetylentetracarbonsäureester nicht als Nebenproduct entstanden war.

[1]) Diese Berichte 29, 1279.

Zu diesem Behufe wurden die sub C aufgeführten Fractionen, welchen die letzten hochsiedenden Antheile (sechsbasischer Ester) durch Fällen mit Aether entzogen waren, noch einmal rectificirt (b = 10 mm):

100—110°: 7.7 g	140—150°: 5.1 g	180—190°: 12.5 g
110—120°: 6.1 »	150—160°: 5.4 »	190—200°: 1.0 »
120—130°: 6.4 »	160—170°: 3.0 »	Rückstand: 1.0 »
130—140°: 3.3 »	170—180°: 8.0 »	Verlust: 1.0 »

Alle diese Fractionen gaben Bromreaction. Die Verseifung der von 170—200° übergegangenen Antheile (21.5 g) mit Salzsäure (50 ccm conc. Säure, 50 ccm Wasser) war nach zweistündigem Kochen am Kühler beendet. Die wässrige Salzsäure wurde im Vacuum abdestillirt. Der syrupartige Rückstand verwandelte sich auf Benzolzusatz in Krystalle. Diese schmolzen zuerst bei 101° und gaben beim Lösen in Aether und fractionirtem Fällen mit Ligroïn (Sdp. 60—70°) reine Brenzweinsäure, Schmp. 112°.

Analyse: Ber. für $C_5H_8O_4$.

Procente: C 45.56, H 6.06.

Gef. » » 45.06, » 5.95.

Der Verlauf der Reaction war also der folgende: Das normale Verkettungsproduct, welches bei der Verseifung Brenzweinsäure liefern muss:

$$\begin{array}{l} CH_3O.CO\dot{C}O.OCH_3 \\ CH_3.\dot{C}.\dot{C}H \\ CH_3O.CO\dot{C}O.OCH_3 \end{array} + 4H_2O = 4CH_3.OH + 2CO_2$$

$$+ \begin{array}{l} CH_3.\dot{C}H.CH_2 \\ HO.\dot{C}O \quad COOH \end{array}$$

ist entstanden (Gegensatz zur Reaction mit Chlormalonsäuredimethylester), aber nur in geringer Menge. Die Hauptmenge des Methylmalonesters wurde regenerirt, der Brommalonester, soweit er sich nicht an der Verkettung zum normalen Product betheiligt hat, wurde durch Natriummethylat in den sechsbasischen Ester übergeführt, entsprechend der früher mitgetheilten Reaction [1]). Der Unterschied zwischen Chlorester und Bromester ist hier also derselbe wie bei der Umsetzung mit Natriummalonester.

Bei den folgenden mit Diäthylestern bewirkten Umsetzungen konnten, falls die normale Verkettung ausblieb, als abnorme Reactionsproducte neben regenerirtem Methylmalonsäurediäthylester (Sdp. 193—196° bei 760 mm) durch Verkettung der halogenhaltigen Reste unter einander folgende »Ausweichproducte« entstehen:

[1]) Diese Berichte 29, 1281.

Acetylentetracarbonsäuretetraäthylester, $(C_2H_5O.CO)_2CH.CH(CO.OC_2H_5)_2$, Schmp. 76°; Sdp. 186° bei 7 mm. — Dicarbintetracarbonsäuretetraäthylester, $(C_2H_5O.CO)_2C:C(COOC_2H_5)_2$, Schmp. 58°; Sdp. 201° bei 2 mm.

Die Mengen der einzelnen Fractionsantheile lassen erkennen, in welchem Betrage diese Körper entstanden sind. Das normale Verkettungsproduct:

Methylacetylentetracarbonsäuretetraäthylester, $(C_2H_5OCO)_2.C(CH_3).CH(COOC_2H_5)_2$, welches vermuthlich ölig ist[1]), war in den Mutterlaugen der genannten krystallinischen Ester zu suchen und seine Anwesenheit durch Ueberführung in Brenzweinsäure zu ermitteln.

3) Natriummethylmalonsäurediäthylester und Chlormalonsäurediäthylester.

3.57 g Natrium, 40 g Aethylalkohol, 27 g Methylester, 30.2 g Chlorester reagirten nach 12stündigem Kochen neutral. Ausbeute in Rohester: 39 g, ber. 51 g.

I. Destillation bei 30 mm II. Rectification des Vorlaufs (— 170°) bei 765 mm

—75°:	9.0 g	160—180°:	9.0 g	225—235°:	0.4 g
75—100°:	4.0 »	180—200°:	2.5 »	235—240°:	0.6 »
100—140°:	4.0 «	200—205°:	0.9 »		
140—170°:	2.5 »	205—210°:	1.7 »		
170—200°:	4.5 »	210—220°:	0.25 »		
200—240°:	3.0 »	220—225°:	0.5 »		

Die letzten drei Fractionen der I. Destillation erstarrten und erwiesen sich als Acetylentetracarbonsäureester. Der Process war also zum grossen Theil anomal verlaufen (vgl. Versuch 1).

4) Natriummethylmalonsäurediäthylester und Brommalonsäurediäthylester:

23 g Natrium, 230 g Aethylalkohol, 174 g Methylester, 239 g Bromester. Sofort neutral.

I. Destillation des Rohöls bei 10 mm

—100°:	44.5 g	140—150°:	6.4 g	190—200°:	8.6 g
100—110°:	52.3 »	150—160°:	3.6 »	200—210°:	15.0 »
110—120°:	26.0 »	160—170°:	10.0 »	210—220°:	8.3 »
120—130°:	14.7 »	170—180°:	5.0 »	220—270°:	65.9 »
130—140°:	7.9 »	180—190°:	48.5 »	Rückstand:	10.0 »

Von 220° stieg der Druck, da gasförmige Zersetzungsproducte auftraten.

Die Rectification der bis 130° übergegangenen obigen Antheile an der Luft ergab:

—190°:	6 g	200—210°:	33 g	220—230°:	7 g
190—200°:	63 »	210—220°:	18 »	Rückstand	2 »

[1]) C. A. Bischoff und C. Rach, Ann. d. Chem. **234**, 65.

Hiernach war also über die Hälfte des angewandten Methylmalonesters regenerirt worden.

In den bei der Vacuumdestillation zuvor erhaltenen Antheilen (von 160° an) setzten sich Krystalle ab, deren Menge durch Abkühlen und Ligroïnzusatz vermehrt werden konnte: 10 g aus den Fractionen 180—200°; sie schmolzen bei 71°, nach dem Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol bei 76° und erschienen in den charakteristischen langen Nadeln des Acetylentetracarbonsäureesters. Aus den übrigen Fractionen wurden im Ganzen 27.5 g Krystalle gewonnen, die sich als Dicarbintetracarbonsäureester, Schmp. 57°, erwiesen und in den für diesen Ester charakteristischen dicken Prismen auftraten. Die öligen Mutterlaugen dieser Krystalle wurden sodann noch einer sorgfältigen Fractionirung bei 10 mm unterworfen:

—125°: 7.0 g	165—170°: 1.0 g	210—215°: 7.2 g
125—130°: 1.5 »	170—175°: 3.9 »	215—220°: 2.2 »
130—135°: 1.4 »	175—180°: 9.3 »	220—225°: 6.2 »
135—140°: 3.4 »	180—185°: 7.2 »	225—230°: — »
140—145°: 2.4 »	185—190°: 13.2 «	230—235°: 0.5 »
145—150°: 3.9 »	190—195°: 2.5 »	235—240°: 0.3 »
150—155°: 2.6 »	195—200°: 3.2 »	240—245°: 0.2 »
155—160°: 3.6 »	200—205°: 6.8 »	245—255°: 6.6 »
160—165°: 1.6 «	205—210°: 6.1 »	255—x: 12.6 »

Aus einzelnen Fractionen wurden nach und nach 5.5 g Krystalle abgeschieden, die sich als ein Gemisch von Dicarbintetracarbonsäureester mit wenig Acetylentetracarbonsäureester erwiesen. Die Abscheidung dieser Ester scheint schliesslich eine vollständige gewesen zu sein, da bei der Verseifung der öligen Mutterlaugen weder Fumarsäure und Bernsteinsäure resultirte. Die Destillation des durch Verseifung mittels Salzsäure erhaltenen Gemisches lieferte ein Anhydrid, das durch Wasser in die Säure zurückverwandelt wurde. Die Rohsäure wurde mit Benzol gewaschen und zuletzt aus ätherischer Lösung durch Ligroïn gefällt. So konnte Brenzweinsäure (Methylbernsteinsäure) isolirt werden, welche bei 112° schmolz.

Analyse: Ber. für $C_5H_8O_4$.

Proc.: C 45.46, H 6.06.
Gef. » » 44.83, » 5.74.

Die normale Verkettung zu Methylacetylentetracarbonsäureester war demnach eingetreten, aber in quantitativ sehr untergeordnetem Betrag.

5) Natriummalonsäurediäthylester und Chlormethylmalonsäurediäthylester. 1.985 g Natrium; 20 g Aethylalkohol, 13.81 g Malonester; 18 g Chlorester (Sdp. 120—130° bei 35 mm; Chlor: 16.43 pCt. statt 17.03)[1].

[1] Vgl. C. A. Bischoff und C. Rach, Ann. d. Chem. 234, 72: Sdp. 226—230° an der Luft.

Nach 60stündigem Kochen noch schwach alkalisch. Rohester 20 g ber. 29 g (vgl. oben sub 3).

I. Destillation bei 35 mm

—110°:	8 g
110—140°:	2 »
140—170°:	2 »
170—200°:	4 »
200—205°:	1 »
205—210°:	0.5 »

II. Rectification des Vorlaufs (—140°) bei 762 mm

160—180°:	2.4 g	210—220°:	0.2 g
180—200°:	2.1 »	220—225°:	0.1 »
200—205°:	0.6 »	225—235°:	0.5 »
205—210°:	0.4 »	Rückstand:	0.5 »

Der Chlorester war fast ganz in Reaction getreten. Im Vorlauf dürfte Methylmalonester vorliegen[1]). Die aus allen hochsiedenden Fractionen abgeschiedenen Krystalle erwiesen sich als Acetylentetracarbonsäureester.

6) Natriummalonsäurediäthylester und Brommethylmalonsäurediäthylester.

Diese schon von S. Ruhemann durchgeführte Umsetzung habe ich wiederholt, um Zahlenmaterial für den Vergleich mit dem Chlorester (siehe 5) zu haben. Während der genannte Autor nur das abnorme Verkettungsproduct: Dicarbintetracarbonester neben Methylmalonester isolirte, glaube ich, dass hier (wie bei 4), wenn auch in geringem Betrage, die normale Verkettung eintritt. 3.63 g Natrium, 40 g Alkohol, 25.3 g Malonester, 40 g Brommethylmalonester (Sdp. 135—145° bei 40 mm; Brom 32.56 pCt. statt 31.62)[2]).

Neutral nach 12stündigem Kochen Rohöl: 45 g, ber. 52.5 g.

I. Destillation bei 50 mm

—110°:	7.0 g
110—140°:	8.0 »
140—180°:	3.0 »
180—220°:	10.5 »
220—250°:	9.5 »
250—255°:	1.0 »

II. Rectification des Vorlaufs (—180°) bei 760 mm

160—180°:	1.1 g	220—225°:	0.2 g
180—200°:	9.6 »	225—235°:	0.2 »
200—205°:	1.0 »	235—240°:	0.2 »
205—210°:	0.5 »	Rückstand:	2.4 »
210—220°:	1.4 »		

Die von der I. Destillation herrührende Fraction 180—220°, erstarrte zu Dicarbintetracarbonester. Die Mengen der einzelnen Vorlaufsfractionen entsprechen nach der Umrechnung den sub 5) beim Chlorester gewonnenen. Die auch nach monatelangem Stehen dickflüssig gebliebenen Fractionen 220—250° der I. Destillation wurden mit Salzsäure verseift. Aus dem Säuregemisch konnte durch fractionisirtes Auskochen mit Aether, Eindampfen der Lösung, Auskochen des Rückstandes mit Ligroïn und Umkrystallisiren aus Aceton eine Säure isolirt werden, die zwischen 140 und 145° schmolz und Propenyltricarbonsäure[3]) zu sein schien.

Analyse: Ber. für $C_6H_8O_6$.

Procente: C 40.91, H 4.55.
Gef. » » 40.33, » 4.73.

[1]) S. Ruhemann, diese Berichte **26**, 2357 [2]) l. c.
[3]) C. A. Bischoff, Ann. d. Chem. **214**, 56.

Ihre Bildung deutet auf das normale Verkettungsproduct hin:

$$\begin{array}{l} H_5O.CO \quad CO.O.C_2H_5 \\ CH_3.C-C.H \\ H_5O.CO \quad CO.O.C_2H_5 \end{array} + 4\,H_2O = 4\,C_2H_6O + CO_2 + \begin{array}{l} H \quad CO.OH \\ CH_3.C-CH \\ HO.CO \; COOH \end{array}$$

Die beschriebenen Versuche, bei deren Ausführung mich die Herren W. Reebe und Dr. H. Tryller erfolgreich unterstützten, zeigen, dass die in dem Skelett:

$$\text{I.} \quad \begin{array}{l} \overset{1}{R}O.\overset{2}{C}O \quad \overset{5}{C}O.\overset{6}{O}R \\ \quad H.\overset{3}{C} + \overset{4}{C}.\overset{5}{C}H_3 \\ RO.CO \quad CO.OR \\ \quad 1 \quad 2 \quad 5 \quad 6 \end{array}$$

vorhandenen Collisionen: 1—5 und 1—6, wie es die dynamische Hypothese voraussehen liess, der Entstehung des normalen Verkettungsproductes Schwierigkeiten bereiten. Letztere sind relativ am grössten, wenn die kritischen Positionen 1—6 von Aethyl eingenommen werden und wenn es sich um die Bildung von Chlornatrium handelt. Ich werde später Veranlassung haben, den räumlichen Einfluss von dem in der Position 5 befindlichen Methyl mit demjenigen von Aethyl und von $.CH_2.CO.OR$ zu vergleichen.

Würde der räumliche Einfluss auf den Verlauf dieser Verkettungsreactionen, wie V. Meyer[1]) bei den Veresterungen annimmt, lediglich von der Grösse, nicht aber von der chemischen Natur[2]) der Radicale abhängen, so müsste die normale Verkettung zu dem Gebilde:

$$\text{II.} \quad \begin{array}{l} \overset{1}{R}O.\overset{2}{C}O \quad \overset{5}{C}O.\overset{6}{O}R \\ \quad H.\overset{3}{C} + \overset{4}{C}.\overset{5}{C}H_2.\overset{6}{C}O.\overset{7}{O}R \\ RO.CO \quad CO.OR \\ \quad 1 \quad 2 \quad 5 \quad 6 \end{array}$$

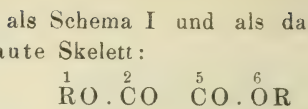
ganz ausbleiben, da sie ja schon für Methyl auf ein Minimum beschränkt ist. Das ist aber, wie ich demnächst zeigen werde, nicht der Fall. Ich halte daher an meiner Ansicht, dass es sich bei diesen sterischen Hindernissen um »Collisionen der Schwingungsbahnen« handelt, fest und halte es nicht für ausgeschlossen, dass die weitere Aufklärung dieses Begriffes, die mir auf experimentellem Weg möglich erscheint, zugleich die Begriffe: Grösse und chemische Natur der Radicale in ein verständliches Verhältniss setzen wird.

Dass das Verkettungsschema II trotz mehrfacher Besetzung von kritischen Positionen (1—5 und 1—6) durch Kohlenstoffatome dyna-

[1]) Diese Berichte **29**, 840, 842.

[2]) Vergl. C. A. Bischoff und P. Walden, diese Berichte **27**, 1495.

misch günstiger ist als Schema I und als das demnächst ja behandelnde, analog gebaute Skelett:



ist eben auf dynamische und nicht auf statische Verhältnisse zurückzuführen. Die in 6 befindliche Gruppe CH_3 (III) beansprucht offenbar mit ihren Schwingungsbahnen andere Raumantheile als die im Schema II in der Position 6 befindliche Gruppe CO und deswegen scheint es mir verfrüht, theoretische Schlüsse allgemeiner Natur aus dem bisher studirten, immerhin noch zu geringen Experimentalmaterial zu ziehen.

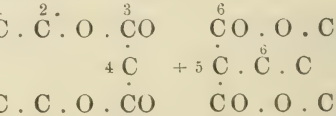
---

275. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen. XI. Combinationen, welche zu Aethylacetylentetracarbonsäureester (Pentansäure-2-methylsäure-3-dimethylsäureester) führen sollten.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]

(Eingegangen am 28. Mai.)

Der Monoäthylacetylentetracarbonsäuretetraäthylester wurde von S. Ruhemann [1]) bei der Combination von Natriummalonsäurediäthylester mit Aethylbrommalonsäurediäthylester nicht erhalten, während ich früher [2]) aus Natriumäthylmalonsäurediäthylester und Chlormalonsäurediäthylester ein bei ungefähr 200^0 (b = 150 mm) siedendes farbloses Oel gewonnen hatte, welches der Analyse nach der gesuchte Ester zu sein schien. Ich sah mich zur Aufklärung dieser Verhältnisse veranlasst, die folgenden Umsetzungen theils zu wiederholen, theils neu zu studiren und zwar unter besonderer Berücksichtigung der relativen Mengen der einzelnen Fractionen. Denn nur dadurch konnte eruirt werden, ob erstens Unterschiede zwischen der Wirkungsart der Chlor- und Bromsubstitute vorhanden sind und zweitens unter welchen Verhältnissen die »Collosionen«, welche das zu erzeugende Skelett durch Besetzung der »kritischen Positionen: 1—5 und 1—6« durch Kohlenstoffatome aufweist, Verkettungsschwierigkeiten bereiten:



[1]) Diese Berichte **26**, 2357. [2]) l. c. **17**, 2785.

Der Gleichung:

$$\text{I. } (C_2H_5O\,.\,CO)_2\,.\,CH\,.\,Na + Cl(Br)\,.\,C(C_2H_5)(COOC_2H_5)_2 = NaCl(Br) + (C_2H_5OCO)_2CH\,.\,C\,.\,(C_2H_5)(CO\,.\,OC_2H_5)_2$$

sollten die sub 1 und 2 mitgetheilten Umsetzungen entsprechen.

1. Natriummalonsäurediäthylester und Chloräthylmalonsäurediäthylester.

2.06 g Natrium, 20 g Alkohol, 14.38 g Malonester, 20 g Chlorester (Sdp. 130—137° bei 30 mm, Cl 15.50 pCt., ber. 15.96)[1] reagirten nach 80 stündigem Kochen noch schwach alkalisch. Rohöl 22 g, ber. 36 g.

I. Destillation (b = 35 mm):

— 60°:	4 g
60—110°:	5 »
110—140°:	5 »
140—160°:	3 »
160—180°:	2 »
180—210°:	1.9 »

II. Rectification des Vorlaufes (—140°) und der von den Krystallen der letzten Fractionen der I. Destillation abgesogenen Oele (b = 773 mm):

160—180°:	1.6 g
180—200°:	2.8 »
200—205°:	1.8 »
205—210°:	2.0 »
210—220°:	3.0 g
220—225°:	1.3 »
225—235°:	1.4 »
235—240°:	1.7 »

Die aus den Fractionen 160—210° (b = 35 mm) abgeschiedenen Krystalle schmolzen anfangs bei 71—73° und bestanden der Hauptmenge nach aus Acetylentetracarbonsäureäthylester, Schmp. 76°. Dadurch ist die Richtigkeit meiner früheren[2] Angabe bestätigt.

2. Natriummalonsäurediäthylester und Bromäthylmalonsäurediäthylester.

4.3 g Natrium, 45 g Alkohol, 30.65 g Malonester, 51 g Bromäthylmalonester (Sdp. 155—165°; Br 30.53 pCt., ber. 29.96)[3] reagirten nach 12 stündigem Kochen neutral. Rohöl 64 g, ber. 66 g.

I. Destillation (b = 56 mm):

—110°:	4 g
110—140°:	13 »
140—160°:	10 »
160—200°:	7.5 »
200—230°:	16 »
230—255°:	9 »

II. Rectification des Vorlaufs (— 160° und der Oele aus den hochsiedenden Fractionen von I. (b = 773 mm):

160—180°:	0.6 g
180—200°:	1.6 »
200—205°:	2.3 »
205—210°:	7.0 »
210—220°:	12.0 g
220—225°:	2 »
225—235°:	2 »
235—240°:	2 »

Die aus den Fractionen 160—255° der I. Destillation abgeschiedenen Krystalle (Schmp. 51—54°) erwiesen sich nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol als Dicarbintetracarbonsäureester, Schmelzpunkt 56°, wodurch die Richtigkeit von S. Ruhemann's Beobachtung bestätigt ist.

---

[1] M. Guthzeit, Ann. d. Chem. 209, 233; Sdp. 228° an der Luft; Cl 14.88—15.04 pCt.

[2] Diese Berichte 21, 2087.

[3] S. Ruhemann, l. c. 26, 2357; Sdp. 125° (10 mm).

Die Erklärung des so verschiedenen Verlaufes der beiden Reactionen erhellt aus folgender Ueberlegung. Rechnet man die Mengen bei beiden Versuchen erhaltenen Vorlaufsfractionen auf 23 g Natrium um, so hat man folgendes Bild:

	aus Chlorester:	aus Bromester:
160—180°:	18 g	3 g
180—200°:	31 »	8 »
200—205°:	20 »	12 »
205—210°:	22 »	37 »
210—220°:	34 »	63 »
220—225°:	15 »	10 »
225—235°:	16 »	10 »
235—240°:	19 »	10 »

Beim Bromester ist demnach Aethylmalonester (100 g von 205 — 220°) das Hauptproduct. Beim Chlorester beträgt dieser Antheil nur 56 g. Das hier niedriger siedende kann nichts anderes als Malonester sein. Ausserdem ist hier noch ein Product reichlicher als beim Bromester vorhanden, welches höher siedet. Ich glaube nicht fehl zu gehen, wenn ich in diesen Fractionen einen Aethoxyäthylmalonester vermuthe. Dann entstehen für die beiden Vorgänge folgende Bilder:

I. $4\,CHNa(CO_2C_2H_5)_2 \quad 4\,NaCl$

$+4C_2H_5.CCl(CO_2C_2H_5)_2 = +2\,CH_2(CO_2C_2H_5)_2$ Malonester

$+3\,C_2H_5OH \quad +\dot{C}H(CO_2C_2H_5)_2$ Acetylentetracarbon-

$\dot{C}H(CO_2C_2H_5)_2$ ester

$+C_2H_5.CH(CO_2C_2H_5)_2$ Aethylmalonester

$+3\,C_2H_5.C(OC_2H_5)CCO_2C_2H_5)_2$ Aethoxyäthylmalonester.

II. $2\,CHNa(CO_2C_2H_5)_2 \quad 2\,NaBr$

$+2\,C_2H_5.CBr(CO_2C_2H_5)_2 = +\ddot{C}(CO_2C_2H_5)_2$ Dicarbintetracarbon-

$\ddot{C}(CO_2C_2H_5)_2$ ester

$+2\,C_2H_5CH(CO_2C_2H_5)_2$ Aethylmalonester [1]).

Der Nachweis des Aethoxyäthylmalonsäurediäthylesters durch die Analyse gelingt nicht, da seine procentische Zusammensetzung (C = 56.14, H = 8.77) sich von der des ihm zunächst siedenden Aethylmalonesters (C = 57.44, H = 8.51) zu wenig unterscheidet, ausserdem die betreffenden Fractionen sich auch als halogenhaltig erwiesen. Dass aber, wie in der Gleichung I angenommen, in der That beim Chlorester der Alkohol eine entscheidende Mitwirkung ausübt, habe ich durch einen besonderen Versuch nachgewiesen. Wie nämlich unten sub 4. mitgetheilt werden wird, kann man den hier beobachteten Unterschied zwischen dem Verhalten des Chlor- und und des Bromesters aufheben, wenn man die Reaction statt in

[1]) Vgl. S. Ruhemann l. c.

alkoholischer in Xylollösung vor sich gehen lässt: dann fehlen die zur Bildung von Malonester und Acetylentetracarbonester nöthigen beweglichen Wasserstoffatome und es entsteht, wie hier beim Brom-ester, auch aus dem Chlorester der ungesättigte Dicarbintetra-carbonester. — Aus dem mitgetheilten Zahlenmaterial geht ferner hervor, dass die früher[1]) discutirte Möglichkeit, Acetylentetracarbon-säureester bilde sich unter Entstehung von Diäthylacetylentetracarbon-säureester:

$2\,CHNa(CO_2C_2H_5)_2 \quad 2\,NaCl + (C_2H_5CO_2)_2CH.CH.(CO_2C_2H_5)_2 +$
$+ 2C_2H_5.CCl(CO_2C_2H_5)_2 = (C_2H_5CO_2)_2.C(C_2H_5).C(C_2H_5).(CO_2C_2H_5)_2$

nicht in Betracht kommt, womit auch zugleich die Uebereinstimmung mit den Consequenzen der dynamischen Hypothese erzielt ist. Die Collisionen in dem letzten Körper sind ja noch grösser, als die im Monoäthylderivat und so wird denn auch dieses Product bei der Combination von Chloräthylmalonester mit Natriumäthylmalon-ester[2]) nur in sehr geringer Menge erzeugt.

3. Natriumäthylmalonsäurediäthylester und Chlormalonsäure-diäthylester (Alkohol).

Verwendet zu zwei Portionen je 23 g Natrium, 250 g Aethyl-alkohol, 188 g Aethylester, 200 g Chlorester (ber. 194.5 g). Roh-öl: 322 g und 350 g (ber. 326 g).

Das Rohöl der zweiten Portion musste, da es mehr wog, als theoretisch erwartet, noch Alkohol-haltig sein, was auch bei der Rectification des Vorlaufs nachgewiesen werden konnte.

Um zu erfahren, auf welchem Wege die Trennung der Reactions-producte am besten gelänge, wurde die I. Portion zuerst bei 240° an der Luft (Ia), der Rest im Vacuum (Ib) destillirt, während die II. Portion zuerst im Vacuum (IIa) destillirt und dann der Vorlauf (IIb) an der Luft rectificirt wurde.

Vorlauf.

	b = 755 mm Ia	b = 757 mm IIb		Ia	IIb
—160°	69.2 g	93.2 g	214—216°	7.8	10.0
160—170°	16.5	11.0	216—218°	7.3	7.0
170—180°	12.0	10.6	218—220°	4.5	4.5
180—190°	16.2	10.0	220—222°	4.5	3.0
190—195°	10.0	7.7	222—224°	5.0	2.8
195—200°	12.5	7.5	224—226°	2.8	2.6
200—202°	6.3	8.5	226—228°	1.8	2.0
202—204°	9.3	11.5	228—230°	2.5	5.0
204—206°	10.0	14.0	230—232°	2.0	3.2
206—208°	12.0	17.3	232—234°	3.0	2.0
208—210°	19.5	17.5	234—236°	1.0	1.8
210—212°	13.0	15.0	236—238°	1.5	1.5
212—214°	10.0	14.2	238—240°	2.3	1.5

[1]) Diese Berichte 21, 2088.

[2]) Diese Berichte 21, 2085.

Die bis 160° übergegangenen Antheile wurden noch einmal von 2 zu 2° rectificirt. Bei IIb konnte so der oben erwähnte Alkohol nachgewiesen werden. Die Fractionen waren alle chlorhaltig, doch liess sich Chloressigsäureäthylester, welcher als Spaltungsproduct des Chlormalonesters hätte auftreten können, nicht nachweisen, wenigstens war kein ausgesprochener Siedepunkt zu beobachten. Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass der Vorlauf einen bedeutenden Theil der Reactionsproducte enthält, dass diese aber grösstentheils aus regenerirtem Ausgangsmaterial bestehen: Aethylmalonester (Siedeintervall 205—215°), Chlormalonester (Siedeintervall: 220—225°), aber auch Malonester (Siedep. 198°) scheint entstanden zu sein. Die Analysen lassen über die Zusammensetzung der Gemische keine Entscheidung zu. So können z. B. die Fractionen 206—208° (Analyse a) und 208—210° (Analyse b) aus Aethylmalonester ($C_9H_{16}O_4$), Chlormalonester ($C_7H_{11}O_4Cl$) und auch aus Diäthoxymalonester ($C_{11}H_{20}O_6$) bestehen.

Analyse.	Ber. für $C_9H_{16}O_4$:	C 57.45,	H 8.51
	» » $C_7H_{11}O_4Cl$:	» 43.19,	» 5.65
	» » $C_{11}H_{20}O_6$:	» 52.46,	» 8.20
	Gef. a) Procente:	» 54.74,	» 8.23
	» b) »	» 54.93,	» 8.25.

Verkettungsproducte:

Ib b = 40 mm	Ic b = 18 mm:	
150—160°: 3.5 g	—180°: 7.1 g	220—230°: 1.8 g
160—180°: 4.0 »	180—190°: 6.5 »	Rückstand: 1.4 »
180—200°: 12.2 »	190—200°: 13.0 »	
200—220°: 11.4 »	200—210°: 4.7 »	
220—240°: 7.5 »	210—220°: 1.4 »	

IIa b = 14 mm (Erste Destillation):

— 80°: 89.0 g	120—140°: 27.8 g	180—200°: 17.3 g
80—100°: 42.0 »	140—160°: 11.0 »	200—220°: 6.5 »
100—120°: 100.0 »	160—180°: 10.2 »	220—240°: 6.1 »

IId b = 12 mm (Vierte Destillation):

180—185°: 3.4 g	200—205°: 1.0 g	220—225°: 0.9 g
185—190°: 3.4 »	205—210°: 1.0 »	225—230°: 0.2 »
190—195°: 3.4 »	210—215°: 0.7 »	230—235°: 0.5 »
195—200°: 1.7 »	215—220°: 0.2 »	235—240°: 1.0 »

Bei allen Rectificationen wurden die Rückstände und Verluste bestimmt, sie waren relativ so gering, dass man nicht annehmen darf, es hätten sich Verkettungsproducte durch Zersetzung beim Erhitzen der Isolirung auf diesem Wege entzogen. Aus den Fractionen 180 bis 200° (Vacuum) krystallisirte allmählich Acetylentetracarbonsäureester (Schmp. 76°) aus. Die ölig gebliebenen Antheile wurden mit Salzsäure verseift. Diäthylbernsteinsäure[1]) konnte nicht nach-

[1]) C. A. Bischoff, diese Berichte **21**, 2887.

gewiesen werden. Dagegen konnte eine kleine Menge einer gegen 85° schmelzenden Säure isolirt werden, die nach dem Analysenresultat und nach ihrer Fähigkeit ein destillirbares flüssiges Anhydrid zu geben, wohl nichts anderes als Aethylbernsteinsäure (Schmp. 98°) war (Gef. C: 47.72 Ber. 49.31, H: 6.40, Ber. 6.85 Proc.). Die hier mitgetheilten Mengen der einzelnen Fractionen zeigen deutlich, dass grosse Verkettungsschwierigkeiten vorhanden sind und dass der Process nicht so glatt verläuft, wie es bei der Verarbeitung kleiner Mengen nach meinen früheren Mittheilungen[1]) den Anschein hatte.

Manche Verkettungen, welche in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler ausbleiben, lassen sich bekanntlich[2]) erzielen durch Erhitzen der Componenten in Xylollösung unter Druck. Da die in dem folgenden Versuch verwendeten Ingredienzien schon nach zwei-einhalbstündigem Kochen am Kühler neutral reagirten, war es nicht nothwendig, im Autoclaven zu operiren.

4. Natriumäthylmalonsäurediäthylester und Chlormalonsäurediäthylester (Xylol). Verwendet: 4.6 g Natrium, 37.6 g Aethylester, 50 g Xylol, 39 g Chlorester. Nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen: Rohöl 110 g ber. 115 g.

I. Destillation b = 25 mm:

1. 70—80°: 33 g	4. 150—160°: 7. g	7. 200—220°: 10 g
2. 80—100°: 17 »	5. 160—180°: 4.5 »	8. 220—240°: 9 »
3. 100—150°: 15 »	6. 180—200°: 2.0 »	9. 240—260°: 6 »

II. Destillation (b = 770 mm) von Fraction 2, 3 und 4:

10. 140—160°: 15 g	12. 180—200°: 3.5 g	14. 210—220°: 5.0 g
11. 160—180°: 2.2 »	13. 200—210°: 1.5 »	15. 220—230°: 6.5 »
		16. 230—240°: 2.5 »

III. Destillation (b = 770 mm) von Fraction 11—16:

17. —180°: 5 g	19. 200—205°: 2 g	21. 210—220°: 6 g
18. 180—200°: 2 »	20. 205—210°: 2 »	22. 220—225°: 3.5 »
		23. 225—235°: 2.0 »

Die Fractionen 1 und 2 (50 g) bestanden aus Xylol; 6—9 wurden in der Kälte grösstentheils fest. Die Krystalle (10.5 g) erwiesen sich als Dicarbintetracarbonsäureester (Schmp. 56). Das von ihnen abgesogene Oel (11 g aus Fractionen 7—9) wurde mit Salzsäure verseift. Das so gewonnene Säuregemisch wurde zum Abspalten der Carboxylgruppen auf 200° erhitzt. Dabei sublimirte Fumarsäure und Bernsteinsäure, erstere durch ihre Schwerlöslichkeit in Wasser und die charakteristische Krystallisationsart, letztere durch ihr Löslichkeitsverhältniss, den Schmelzpunkt 185° und die Analyse nachgewiesen:

Analyse: Ber. für $C_4H_6O_4$.

Procente: C 40.69, H 5.09.
Gef. » » 40.84, » 5.00.

[1]) l. c **27**, 2785. [2]) l. c **23**, 3411.

An den letzten Mutterlaugen der Bernsteinsäure konnte endlich Aethylbernsteinsäure (Schmp. 96—98°) in geringer Menge isolirt werden. Der Process hatte demnach sich so abgespielt, dass das Natrium hier vom Aethylmalonester in Xylollösung zum Chlormalonester gewandert war, wodurch

$$2\,\begin{matrix}\mathrm{Na}\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\!>\mathrm{C}\,(\mathrm{CO_2\,C\,H_5})_2 \;=\; 2\,\mathrm{NaCl} + (\mathrm{C_2H_5\,CO_2})_2\,\mathrm{C} : \mathrm{C}\,(\mathrm{CO_2\,C_2H_5})_2$$

der ungesättigte Dicarbinester entstand, während in alkoholischer Lösung (siehe sub 3.) Natrium, um mit dem Chlorester reagiren zu können, den Weg über den Aethylalkohol einschlagen muss und dabei, wie in der sub 2 gegebenen Gleichung I veranschaulicht, der gesättigte Acetylentetracarbonsäureester zu Stande kommt.

Es erübrigt nun noch zu zeigen, wie sich Brommalonsäurediäthylester bei diesen Combinationen zu den verschiedenen Lösungsmitteln vertheilt.

5. Natriumäthylmalonsäurediäthylester und Brommalonsäurediäthylester (Alkohol). Verwendet: 3.67 g Natrium, 40 g Alkohol, 30 g Aethylester, 38.14 g Bromester. Neutral nach 20 stündigem Kochen. Rohester 47 g, ber. 55 g.

I. Destillation, b = 52 mm.

—120°: 4 g	140—170°: 5.5 g	210—230°: 10.5 g
120—140°: 12.5 »	170—210°: 5.0 »	230—250°: 5.0 »

Die beiden vorletzten Fractionen erstarrten zu Krystallen (Schmp. 53—54°). Nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erwiesen sich dieselben als Dicarbintetracarbonester (Schmp. 56°). Der Vorlauf enthält den regenerirten Aethylmalonester. Ein Vergleich mit der oben sub 3 (Chlormalonester) für den Vorlauf gegebenen Tabelle zeigt, dass hier die Reaction (im abnormalen Sinne) viel glatter verlief:

II. Destillation, (b = 773 mm) der Fractionen —170° von I:

160—180°: 0.3 g	200—205°: 1.5 g	210—220°: 12.0 g
180—200°: 0.9 »	205—210°: 3.0 »	220—235°: 4.2 »

6. Natriumäthylmalonsäurediäthylester und Brommalonsäurediäthylester (Xylol). Verwendet: 4.6 g Natrium, 50 g Xylol, 37.6 g Aethylmalonester, 48 g Bromester. Ausbeute an Rohöl: 114 g, ber. 115 g.

I. Destillation, b = 15 mm:

1. —100°: 50 g	4. 120—140°: 11 g	7. 200—230°: 20 g
2. 100—110°: 10 »	5. 140—180°: 6 »	Verlust: 2.5 »
3. 110—120°: 12 »	6. 180—200°: 3.5 »	

II. Destillation, (b = 760 mm) von Fraction 1—4 (Vorlauf):

8. —140°: 48 g	11. 180—200°: 5.5 g	13. 210—220°: 7.0 g
9. 140—160°: 7.5 »	12. 200—210°: 9.0 »	14. 220—230°: 3.0 »
10. 160—180°: 2.5 »		15. 230—240°: 3.0 »

Diese Fractionen ergaben bei weiterer Zerlegung Xylol und Aethylmalonester. Die Menge des letzteren war relativ die gleiche wie im Versuch 5 (Alkohol).

III. Destillation, (b = 5.5 mm) von Fractionen 5—7 der I. Destillation und der bei II. oberhalb 240° nachgebliebenen Antheile:

16. —150°: 5.0 g 19. 180—200°: 10.0 g 21. 220—240°: 4.3 g
17. 150—160°: 1.5 » 20. 200—220°: 9.0 » 22. 246—260°: 0.3 »
18. 160—180°: 1.8 »

Aus den Fractionen 19—21 krystallisirten 5.7 g Dicarbintetracarbonsäureester (Schmp. 56°) aus. Es ist sonach bewiesen, dass Brommalonsäurediäthylester mit Natriumäthylmalonsäurediäthylester sowohl in alkoholischer als in Xylollösung denselben Dicarbinester liefert, während Chlormalonsäurediäthylester nur in Xylollösung dem Bromester gleich reagirt, in alkoholischer Lösung dagegen zu dem gesättigten Acetylentetracarbonester sich umsetzt. In Bezug auf die Ueberwindung der Verkettungswiderstände ist bei diesen Reactionen kein besonderer Unterschied zwischen dem Einfluss des Alkohols und des Xylols nachzuweisen. Statt des normalen Verkettungsproductes entstehen in überwiegender Menge die »Ausweichproducte«. Die merkwürdige Thatsache, dass sich Chlor- und Brommalonester in alkoholischer Lösung verschieden, in Xylollösung gleich verhalten, fordert zu besonderen Versuchen über den Einfluss der sogenannten »Lösungs«mittel auf.

Die beschriebenen Versuche wurden zum Theil von den Herren Reebe und Schneider ausgeführt. Den Genannten gebührt für ihre werthvolle Beihülfe mein bester Dank.

---

276. Ch. Gassmann: Zur Bildung der Binitronaphtaline. II.

(Eingegangen am 19. Mai.)

Vor einiger Zeit theilte ich der Gesellschaft einige Versuche zur Darstellung von Peridinitronaphtalin mit[1]). Der Schluss, der aus der Versuchsreihe, die ich angab, zu ziehen war, lag ziemlich auf der Hand und war in der Concentration der verwandten Säuren zu suchen:

Peridinitronaphtalin bildet sich vorzugsweise bei Verwendung möglichst starker Schwefel- und Salpetersäure. Bei Wiederholung der angegebenen Versuche bemerkte ich, dass trotz Einhaltens der Concentrationsbedingungen die Ausbeuten an Peridinitronaphtalin schwankender Natur waren. So wurde bei Wiederholung des Beispiels 2 (diese Berichte 29, 1244) einmal 27 pCt. ein anderes Mal 31 pCt. α-Dinitronaph-

[1]) Ch. Gassmann: Zur Kenntniss des Peridinitronaphtalins. Diese Berichte 29, 1243.

talin erhalten; ein dritter Versuch ergab sogar 37 pCt. dieser Verbindung (der Procentgehalt auf die theoretische Bildung des Dinitrokörpers bezogen).

Die Ursache dieser Verschiedenheit der Resultate liegt in der Thatsache, dass in den Fällen 31 pCt. und 37 pCt. eine, obwohl minimale Temperaturerhöhung (bis 50°) bei Anfang der Binitration stattgefunden hatte.

Aehnlich angestellte Versuche ergaben nun, dass die Bildung des 1.5- und des 1.8-Binitronaphtalins wesentlich eine Function der dabei auftretenden Temperatur (in der 2. Phase) ist. 1.8-Binitronaphtalin bildet sich hauptsächlich bei möglichst niedriger Temperatur, speciell im Anfange, beim Binitriren und bei langsamer Einwirkung; das Erhitzen beim Ende der Reaction scheint nur beschränkten Einfluss auf die Bildung der Reactionsproducte zu haben. Die Concentration der angewandten Säuren ermöglicht diese Bedingung, wenn man sie so viel wie möglich erhöht.

1.5-Dinitronaphtalin dagegen bildet sich am besten bei höherer Temperatur im Anfang der 2. Phase — die Gegenwart concentrirter Säuren ist also hier von Nachtheil für die Proportion des gesuchten α-Dinitronaphtalins.

Diese Versuchsresultate scheinen übrigens mit den Erfahrungen, welche man bei der Bildung von 1.5- und 1.8-Disubstitutionsproducten der Naphtalinreihe gemacht hat, übereinzustimmen.

Versuche zur Erhaltung von Peridinitronaphtalin ohne andere Beimengungen, wie Mononitronaphtalin und 1.5-Dinitronaphtalin, sind im Gange und bitte ich die Herren Fachgenossen noch um Ueberlassung des Arbeitsgebiets für einige Zeit.

Mülhausen i. E., den 16. Mai 1896.

---

277. A. Hantzsch und W. B. Davidson: Ueber Diazophenole.

(Eingegangen am 28. Mai.)

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

Die Diazophenole und ihre Derivate sind bisher hauptsächlich durch die Arbeiten R. Schmitt's[1]) und zahlreicher seiner Schüler bekannt geworden. Bereits aus diesen Untersuchungen geht hervor, dass die Eigenschaften der gewöhnlichen Diazobenzolsalze durch den Eintritt eines Phenolhydroxyls z. Th. nicht unwesentlich modificirt werden. Vor allem verdankt man diesen Forschungen den Nachweis der Existenz von freien Diazophenolen, die sich als innere Anhy-

[1]) Diese Berichte 1, 67; v. Heiden, Journ. prakt. Chem. 24, 449 u. a. O.

dride von sehr schwachen Basen verhalten, deren Salze z. Th. häufig schon durch Wasser zerlegt werden. Die einfachsten freien Diazophenole blieben allerdings noch unbekannt, wohl aber wurden zahlreiche Repräsentanten der Ortho- und Parareihe mit negativen Substituenten im Benzolkern isolirt.

Nachdem jetzt die Chemie der Diazokörper in eine neue Phase getreten ist, hat der Eine von uns die Arbeiten seines ehemaligen Lehrers im Sinne der neuen Auffassung über die Natur der Diazokörper fortführen zu dürfen geglaubt, während die vor 2 Jahren von Bamberger[1]) beschriebenen Diazonaphtalinoxyde zur Vermeidung von neuen Collisionen vorläufig nicht untersucht wurden. Wir haben uns vor allem bemüht, die Diazophenolsalze, die freien Diazophenole, die längst bekannten diazophenolsulfonsauren Salze und die von uns neu dargestellten Diazophenolcyanide in eine der drei Untergruppen:

$R.N.X$	$R.N$	$R.N$
$\ddot{N}$	$R'.\ddot{N}$	$\ddot{N}.R'$
Diazoniumsalze	Syndiazokörper	Antidiazokörper

einzureihen.

Wir stellen in Folgendem zuerst die Ergebnisse dieser Untersuchung zusammen.

1. Ueber die Natur der Diazophenolsalze kann kein Zweifel bestehen. Sie sind echte Oxydiazoniumsalze. Diazophenolchlorid ist also Oxydiazoniumchlorid, $HO.C_6H_4.\overset{..}{\underset{..}{N}}.Cl$.

Wir haben den bereits bekannten einfachen Salzen zahlreiche Doppelsalze hinzugefügt; namentlich Doppelsalze mit Quecksilberchlorid, Quecksilberjodid und Cadmiumjodid, auch Doppelverbindungen mit Kupferchlorür bezw. Kupferbromür. Von denselben besitzen besonders die Quecksilberjodid- und Cadmiumjodidsalze eine z. Th. recht complicirte und structurell schwierig zu deutende Constitution, nicht aber specifische Eigenthümlichkeiten.

Die von R. Schmitt bereits qualitativ hervorgehobene geringe Beständigkeit und die starke Hydrolyse der Diazophenolsalze haben wir quantitativ durch Untersuchung ihrer Leitfähigkeit verfolgt und hierbei in der That die sehr geringe Basicität der stellungsisomeren Oxydiazonium-Ionen nachgewiesen.

Namentlich Orthodiazophenolchlorid ist in wässriger Lösung nahezu vollständig hydrolysirt; seine Leitfähigkeit steigt mit wachsender Verdünnung sehr stark und schliesslich fast bis zu der der Salzsäure. Paradiazophenol ist zwar bedeutend stärker und scheint den Anilinbasen nahe zu kommen; aber auch hier ist der ausseror-

[1]) Diese Berichte **27**, 680.

dentliche Zuwachs der Leitfähigkeit seines Chlorhydrates mit der Verdünnung auffallend und anscheinend ohne Analogie.

Die grosse Schwäche des Oxydiazoniums ist bemerkenswerth. Während das Diazonium ebenso stark ist, wie Ammonium oder Kalium, während ferner der Eintritt selbst von drei Halogenatomen auf die Stärke (z. B. des Trichlorbenzoldiazoniums) ohne jeden nachweisbaren Einfluss ist, wird sie durch Hydroxyl ausserordentlich herabgedrückt, und bei orthoständigem Wasserrest fast auf Null reducirt[1]). Ohne Analogie ist die Thatsache jedoch nicht; Bredig hebt in seinen mehrfach citirten Arbeiten dieselbe Erscheinung hervor, die sich freilich in der Diazoreihe besonders scharf zeigt.

Wir haben ferner, bei der besonderen Analogie zwischen Phenyldiazonium, $C_6H_5 . N : N$ und Phenyltrimethylammonium, $C_6H_5 . N : (CH_3)_3$, auch einen eingehenden Vergleich zwischen Oxyphenyldiazoniumverbindungen (Diazophenolen) und Oxyphenyltrimethylammoniumverbindungen, dem schon von Griess untersuchten *o*- und *p*-Phenoltrimethylammonium vorgenommen, sowohl in Form der Salze als auch der freien Basen.

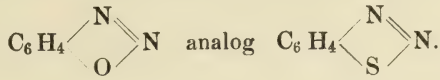
Danach ist das Phenoltrimethylammonium, $HO . C_6H_4 . N : (CH_3)_3$ zwar auch sehr schwach, immerhin aber doch sicher stärker als Phenoldiazonium, $HO . C_6H_4 . N : N$. Namentlich werden die ersteren Salze mit steigender Verdünnung in normaler Weise dissociirt.

2. Die zweite Untergruppe der Diazophenolderivate umfasst die freien Diazophenole. Hier ist die Frage nach der Constitution dieser inneren Anhydride von besonderem Interesse; denn man kennt sowohl innere Anhydride vom Diazoniumtypus, als auch vom Diazotypus. Dass die inneren Anhydride vom Typus der Diazosulfanilsäure betaïnartige Constitution besitzen, also auf den Diazoniumtypus zu beziehen sind, ist von dem Einen von uns bereits nachgewiesen; dasselbe gilt, nebenbei bemerkt, für die bisher noch nicht bekannte, von uns isolirte freie Diazoanthranilsäure. Andererseits repräsentiren die inneren Anhydride der Orthodiazothiophenole nach Jacobsen's Untersuchungen echte Fünfringe von thiazolähnlichem Charakter: Es handelt sich also darum: sind die freien Diazophenole Oxydiazoniumanhydride, vergleichbar den freien Diazosulfonsäuren und den freien Trimethylamidophenolen:

$$C_6H_4<\overset{N : N}{\underset{O}{\cdot}} \quad \text{analog} \quad C_6H_4<\overset{N : N}{\underset{SO_3}{\cdot}} \quad \text{oder} \quad C_6H_4<\overset{N : (CH_3)_3}{\underset{O}{\cdot}}$$

[1]) Der hierauf bezügliche Passus in der Abhandlung über das Diazonium (diese Berichte 29, 1069) dass alle quaternären Ammonium-Zonen gleich stark seien, gilt natürlich nur für die echten, nicht Hydroxyl oder gar Carboxyl-enthaltenden Basen; wie denn niemals z. B. das Betaïn als eine Ammonbase bezeichnet wird.

oder sind sie echte Diazoanhydride, vergleichbar den freien Thiodiazophenolen:

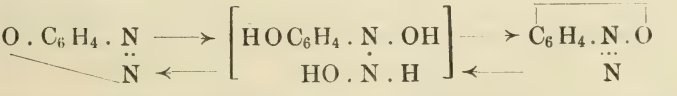


Die Untersuchung, bei welcher uns auch die Isolirung des einfachen, nicht substituirten Paradiazophenols gelungen ist, hat freilich nicht ein eindeutiges, immerhin aber ein eigenthümliches Resultat ergeben:

Die freien Diazophenole schwanken, je nach ihrer Natur und nach den äusseren Bedingungen, zwischen den zwei Zuständen des Syndiazoanhydrids und Diazoniumanhydrids gewissermaassen hin und her, wobei allerdings der Syndiazotypus gegenüber dem Diazoniumtypus meist der bevorzugte ist.

Dieses leichte Hinübergleiten des einen Zustandes in den anderen ist für die Chemie der Stickstoff- und speciell der Diazoverbindungen indess nicht auffallend. Wiederholt ist auf die innige Beziehung zwischen den säurestabilen Diazoniumsalzen und den alkalistabilen Syndiazokörpern aufmerksam gemacht worden, auf den fast augenblicklichen Umschlag von Diazonium in Syndiazo beim Umschlag des Zustandes der Lösung von sauer in alkalisch, und auf die Umkehrbarkeit dieses Vorganges. Ferner darauf, dass zwischen Ammonium- und Ammoniakverbindungen ganz ähnliche Beziehungen bestehen, und dass in wässrigem Ammoniak, als einem Gemisch von viel Ammoniak und wenig Ammoniumhydrat, der Stickstoff ebenfalls zwischen dem drei- und fünfwerthigen Zustande gewissermaassen hin- und herschwankt.

Etwas ganz Analoges dürfte für die freien Diazophenole in wässriger Lösung gelten, in denen Syndiazophenol und Phenoldiazonium durch ein allerdings nicht realisirbares Zwischenhydrat in einander übergehen könnten:



Dagegen dürften die Lösungen der Diazophenole in organischen Flüssigkeiten wohl nur die ringförmigen Syndiazoanhydride enthalten; ebenso sind die negativ substituirten Diazophenole (Brom-, Chlor-, Nitrodiazophenole u. s. w.) ihrem ganzen Verhalten nach wahrscheinlich gemäss der längst üblichen Formel constituirt.

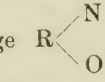
Zur Entscheidung dieser Fragen wurden die freien Diazophenole zuerst in verschiedenen Lösungsmitteln kryoskopisch, sodann auch auf ihre Leitfähigkeit in wässriger Lösung untersucht. Hierbei ergab sich zwar — mit Ausnahme des in einer späteren Mittheilung zu besprechenden Verhaltens in Eisessiglösung — die Ionenzahl = 1, eben-

so ein überaus geringer, fast an die Nichtelektrolyte heranreichender Werth der Leitfähigkeit, so dass man die Diazophenole deshalb ohne weiteres als Syndiazoanhydride ansehen könnte — allein diese physikalischen Methoden sind deshalb im vorliegenden Falle ohne directe Beweiskraft, weil die zum Vergleich untersuchten freien Trimethylamidophenole, die überhaupt nur innere Ammoniumanhydride sein können, sich kryoskopisch und elektrisch nicht wesentlich anders verhielten.

Wichtiger ist Folgendes: das Ion Oxydiazonium $HO \cdot C_6H_5N{:}N$ ist zufolge der Farblosigkeit stark angesäuerter Diazophenolsalzlösungen, und der Farblosigkeit der festen Salze ebenfalls farblos. Farblos sind ferner die inneren Anhydride des freien Trimethylphenolammoniums. Farblos sind also die Verbindungen vom Ammonium und Diazoniumtypus. Dieselben sind ferner in organischen, nicht Hydroxyl enthaltenden Flüssigkeiten unlöslich. Farbig sind dagegen die ringförmigen echten Diazoverbindungen, (Diazoessigäther, Thiodiazophenol u. s. w.); dieselben sind ferner gerade nur in organischen Flüssigkeiten löslich. Nun sind die meisten, und namentlich die halogenisirten und nitrirten Diazophenole hinsichtlich ihrer Löslichkeitsverhältnisse und ihrer intensiven Farbe an sich und in Lösungen den ringförmigen echten Diazokörpern an die Seite zu stellen; sie erwiesen sich zudem stets monomolekular. Es liegt also hierin ein entschiedener Hinweis auf die Richtigkeit der alten Diazo-Ringformel. Da dieselbe zugleich sterisch die Synformel ist, so wird damit die directe Farbstoffbildung der freien Diazophenole ebenfalls ausgedrückt.

Etwas weniger eindeutig ist nur das Verhalten der nicht substituirten einfachen Diazophenole. Dieselben sind zwar auch gelb, und zwar sehr intensiv, ähnlich den Chinonen gefärbt; allein sie lösen sich in Wasser leichter als in Aether und Benzol, sind andererseits aber doch auch partiell aus der wässrigen Lösung auszuschütteln. Hier dürfte also gerade die oben entwickelte Möglichkeit eines sehr leicht verschiebbaren Gleichgewichts zwischen den beiden Formen eintreten

ja in festem Zustande vielleicht sogar eine feste Lösung der einen Form in der anderen vorliegen.

Sicher scheint es, dass mit Eintritt negativer Gruppen in den Benzolkern der Diazophenole der Diazoniumtypus immer unbegünstigter, und der Syndiazotypus schliesslich allein stabil wird. Sehr beständig sind aber auch die Ringe  namentlich nicht in saurer Lösung, denn die freien Diazophenole werden bekanntlich meist ohne

Schwierigkeit durch Säuren aufgespalten, d. i. in Oxydiazoniumsalze verwandelt. Zur Erklärung dieses Verhaltens der Diazophenole gegenüber den durch Säuren nur schwer angreifbaren Thiodiazophenolen sei darauf hingewiesen, dass schon Furfuran relativ leicht, Thiophen garnicht durch Salzsäure aufgespalten wird, dass also Sauerstoffringe überhaupt lockerer sind, als Schwefelringe.

3. Die dritte Untergruppe der Diazophenole umfasst die entfernteren Derivate: Diazophenol, metallsaure Diazophenolsulfonsäuren und Diazophenolcyanide.

a) Oxydiazotate (Metallsalze der Diazophenole) konnten bisher nicht in analysirbarem Zustande erhalten werden, es trat meist lebhafte Stickstoffentwicklung ein; die geöffnete Syndiazoverbindung zerfällt also spontan gemäss der von mir für die Synreihe als typisch nachgewiesenen Diazospaltung.

b) Dagegen sind Diazophenolsulfonsaure Salze, also Oxydiazosulfonate $HO\,C_6H_4\,.\,N_2\,SO_3\,Me$ bereits von R. Schmitt u. A. leicht erhalten worden. Bei Fortführung dieser Versuche konnten wir zwar die erste freie Diazosulfonsäure aus Dibrom-*p*-Diazophenol, nicht aber zwei stereoisomere Verbindungen isoliren. Durch Einwirkung von Diazophenolchloriden auf Kaliumsulfit war nie eine primäre, direct kuppelnde labile Form, also ein Syndiazosulfonat auch nur vorübergehend nachzuweisen; es entstand stets nur eine einzige stabile, nicht kuppelnde Salzreihe. Alle diese Verbindungen sind also Antidiazosulfonate:

$$HO\,C_6H_4\,.\,\underset{\cdots}{N}$$
$$\underset{\cdots}{N}\,SO_3\,Me,$$

die Syndiazosulfonate entziehen sich, wie dies z. B. auch für andere Syndiazoverbindungen gilt, durch eine geradezu blitzartige Umlagerung in die Antikörper der directen Beobachtung.

c) Für die bisher noch nicht bekannten Diazophenolcyanide gilt dasselbe. Auch hier ist nur ein einziges, stabiles, nicht kuppelndes Cyanid zu beobachten, welches sich als Anti-Oxydiazocyanid, $HO\,.\,C_6H_4\,.\,\underset{\cdots}{N}$ zur Carbonsäure verseifen lässt.
$\underset{\cdots}{N}\,.\,CN$

Die Hydroxylgruppe wirkt also der Bildung offener Syndiazokörper stark entgegen; dieselben zerfallen entweder sehr leicht spontan, wie die Oxydiazotate, oder sie isomerisiren sich spontan, wie die Oxydiazosulfonate und Cyanide.

Die obigen Thatsachen gelten nur für Ortho- und Paradiazophenole. Die ursprüngliche Absicht, unsere Versuche auch auf die Metareihe auszudehnen, scheiterte an ihrer ausserordentlichen Zersetzlichkeit.

Experimentelles.

Die als Ausgangsmaterialien dienenden Diazophenolchloride (und Bromide) müssen sorgfältigst gereinigt werden. Die primär zu verwendenden salzsauren Amidophenole müssen rein weiss sein; die Handelsproducte werden in bekannter Weise durch Kochen mit etwas Thierkohle und salzsaurem Zinnchlorür, Behandeln mit Schwefelwasserstoff, und Eindampfen im Schwefelwasserstrom gereinigt. Diazotirt wurde zweckmässig in alkoholischer Lösung mit Amylnitrit und Salzsäure bei 0^0; das Diazosalz mit Aether ausgefällt, und eventuell durch nochmaliges Lösen in Alkohol und Fällen mit Aether vollständig weiss erhalten. Nicht nur die wässrigen, sondern auch die alkoholischen Lösungen sind, in Folge partieller hydrolytischer Spaltung in Säure und Diazophenol, stark gelb gefärbt, werden aber durch Zufügen überschüssiger Salzsäure, wenn sie nicht schon vorher etwas zersetzt waren, völlig farblos.

p-Diazophenolchlorid verliert beim Kochen der wässrigen Lösung seinen Stickstoff leicht und vollständig.

Analyse: Ber. Procente: Diazofarbstoff 17.89.
Gef. » » 17.66.

o-Diazophenolchlorid, zu dessen Darstellung man absoluten Alkohol und Aether verwenden muss, entwickelt dagegen den Diazostickstoff viel langsamer, und weder in rein wässriger, noch in saurer oder in alkalischer Lösung quantitativ. Denn das Salz, das zufolge der Analyse rein war,

Analyse: Ber. Procente: Cl 22.68
Gef. » » 22.92

lieferte beim anhaltenden Kochen mit Wasser

Diazofarbstoff: Procente: 14.1, 12.2, 12.0, 14.3,

beim Kochen mit Soda 11.8 pCt. und beim Kochen mit Schwefelsäure gar nur 4.7 pCt. Stickstoff. Erst durch Zusatz von Kupferchlorür entwich er quantitativ:

Analyse: Ber. Procente: N 17.89.
Gef. » » 18.02.

m-Diazophenolchlorid konnte nur als bräunliche Krystallmasse erhalten werden, die sich bei Reinigungsversuchen sehr leicht zersetzte und z. B. in wässriger Lösung schon bei 0^0 Stickstoff entwickelte.

p-Diazophenol-Quecksilberchlorid, $HO.C_6H_4.N_2Cl$, $HgCl_2 + H_2O$, fällt beim Vermischen der Componenten in wässriger Lösung in Form weisser Nadeln vom Zersetzungspunkt 156^0 nieder und lässt sich aus warmem Wasser gut umkrystallisiren. Reagirt sauer. Kuppelt nicht mit freiem β-Naphtol, während Diazophenolchlorid damit langsam Farbstoff erzeugt.

Analyse: Ber. Procente: N 6.28, Cl 23.90.
Gef. » » 6.44, » 23.66.

Zahlreich und leicht in einander zu verwandeln sind die Doppelsalze mit Quecksilberjodid und Cadmiumjodid.

Fügt man zu einer concentrirten Lösung von *p*-Diazophenolchlorid eine Lösung von Kaliumquecksilberjodid, so fällt auch in der Kälte ein dunkelgelbes, rasch braun werdendes Oel nieder. Dasselbe löst sich in viel Wasser, merkwürdiger Weise aber auch sehr leicht in Essigäther auf. Die letztere Lösung wird beim Verdunsten im Exsiccator purpurfarben und erstarrt langsam zu einer ebenso gefärbten krystallinischen Masse. Löst man nochmals in Aethylacetat und versetzt vorsichtig mit Chloroform, so erhält man das normale *p*-Diazophenoljodid-Quecksilberjodid, $HO.C_6H_4.N_2.J$, HgJ_2, in Gestalt dunkelgelber Krystalle vom Schmp. 110°.

Analyse: Ber. Procente: Hg 28.49, C 10.25.
Gef. » » 29.75, » 10.73.

Dieses Salz ist aber sehr zersetzlich. Beim Uebergiessen mit Alkohol löst es sich zuerst leicht und vollständig, scheidet aber nach wenig Augenblicken sehr schöne gelbe Krystalle ab, welche dem Doppelsalze

$$HO.C_6H_4.N_2.J,\ HgJ_2 + C_6H_4N_2O$$

zugehören. Dasselbe ist bedeutend beständiger, und kann mit Vorsicht aus warmem Wasser umkrystallisirt werden. Es schmilzt unter Zersetzung bei 132°, und entsteht auch direct beim Vermischen der verdünnten wässrigen Lösungen von Diazophenolchlorid und Kaliumquecksilberjodid.

Analyse: Ber. Procente: N 6.81, J 46.35, Hg 24.33.
Gef. » » 6.91, » 46.10, » 25.36.

Durch Cadmiumjodid entstehen ähnliche Verbindungen. Auch hier ist die Fällung aus concentrirter Lösung ölig und in Essigäther leicht löslich, die aus verdünnten Lösungen der Componenten krystallinisch. Die Krystalle bestanden stets aus einem Gemisch zweier Doppelsalze, von denen aber keines die normale Zusammensetzung $HO.C_6H_4.N_2.J$, CdJ_2 besitzt.

1. $HO.C_6H_4.N_2.J$, $CdJ_2 + C_6H_4N_2O$. Dicke, gelbe Prismen vom Schmp. 134°, aus warmem Wasser umkrystallisirbar, direct kuppelnd.

Analyse: Ber. Procente: N 7.63, J 51.91 Cd 15.26.
Gef. » » 7.64, 7.59, » 51.54, 51.72, » 15.05.

2. $(HO.C_6H_4.N_2.J)_2CdJ_2 + C_6H_4N_2O$. Lange gelbe Nadeln vom Schmp. 110°, in warmem Wasser etwas leichter löslich, ebenfalls direct kuppelnd.

Analyse: Ber. Procente: N 8.55, J 51.73, Cd 11.41.
Gef. » » 8.55, 8.59, » 51.90, 51.32, » 11.24, 11.24.

Die beiden Doppelsalze können durch Umkrystallisiren aus lauem Wasser von einander getrennt werden; sie wandeln sich

aber in wässriger Lösung sehr leicht in einander um, und man kann geradezu aus der Lösung das eine oder das andere Salz abscheiden, je nachdem man Krystalle des ersten oder zweiten Salzes einsäet.

Alle diese Salze sind, obgleich aus Diazaphenolchlorid gewonnen, zufolge quantitativer Untersuchung des gefällten Silberhaloïds frei von Chlor. Es müssen also leichter lösliche Doppelchloride in der Mutterlauge bleiben. Unter den folgenden Bedingungen erhält man auch aus der primär entstehenden, gelben öligen Fällung von Diazophenolchlorid und Cadmiumjodid

Diazophenolchlorid-Cadmiumchlorid,

$$HO \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot Cl, + 2\,CdCl_2 + C_6H_4N_2O + 2\,H_2O.$$

Man löst das Oel in Essigäther, verdampft im Exsiccator, löst den purpurfarbig gewordenen Rückstand in Alkohol und fällt mit Aether. Alsdann erscheint das obige, jodfreie Doppelsalz in Gestalt gelblicher Nadeln, die in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich sind und bei 280° noch nicht schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: C 21.22, N 8.25, Cl 26.16, Cd 33.01.
Gef. » » 20.75, « 8.33, » 26.66, 26.41, » 33.25, 32.85.

Die Doppelverbindungen der Diazophenolhaloïde mit Kupferchlorür und namentlich mit Kupferbromür sind etwas haltbarer, als die der gewöhnlichen Diazohaloïde, zersetzen sich aber auch sehr leicht unter Abspaltung des Diazostickstoffes.

Paradiazophenolbromid-Kupferbromür,

$$HO \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot Br, Cu_2Br_2.$$

Man setzt eine nicht zu stark saure Lösung von Kupferbromür in Bromwasserstoff tropfenweise unter Schütteln zu einer verdünnten Lösung von Diazophenolbromid. Orangefarbene Kryställchen, im Exsiccator in kleinen Mengen einige Tage lang haltbar, aber durch Alkohol und warmes Wasser rasch, durch kaltes Wasser langsam unter Stickstoffentwicklung zerfallend. Nur ein Mal war keine Gasentwicklung bemerkbar.

Analyse: Ber. Procente: N 5.75, Br 49.28.
Gef. » » 5.62, 5.97, » 49.32.

Orthodiazophenolbromid-Kupferbromür, aufgleiche Weise von derselben Zusammensetzung erhältlich, ist noch leichter zersetzlich.

Analyse: Ber. Procente: N 5.75, Br 49.28.
Gef. » » 5.25, 5.37, » 49.42.

Freies Paradiazophenol, $C_6H_4N_2O\,(+4H_2O)$.

Etwa 2 g völlig reines Diazophenolchlorid werden in einigen Tropfen Wasser gelöst und bei 0° vorsichtig mit sehr gut ausgewaschenem, noch feuchtem Silberoxyd bis zum Verschwinden der Chlorreaction

digerirt. Man filtrirt schnell in ein unter 0° gekühltes Gefäss und erhält so aus der gelbbraunen Lösung allmählich lange schöne Nadeln von intensiv gelber Farbe, aber stets nur in schlechter Ausbeute. Das freie Paradiazophenol schmilzt lufttrocken schon bei 38—39°, reagirt neutral, löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, schwierig in Aether und Benzol, so dass es aus concentrirt alkoholischer Lösung durch Aether gefällt werden kann. Doch wird es auch umgekehrt der wässrigen Lösung durch Schütteln mit Aether oder Benzol in nicht unerheblicher Menge extrahirt. Alle diese Lösungen sind ebenfalls intensiv gelb gefärbt. Es kuppelt nach einigen Augenblicken mit schwach alkalischem β-Naphtol und entwickelt beim Kochen mit Wasser nur schwierig Diazostickstoff. Das lufttrockene oder über Chlorcalcium gewichtsconstant gewordene Präparat enthält merkwürdiger Weise 4 Mol. Krystallwasser.

Analyse: Ber. für $C_6H_4N_2O, 4H_2O$.

Procente: C 37.50, H 6.25, N 14.58.

Gef. » » 38.19, » 6.94, » 14.54.

Ueber Schwefelsäure wird das Hydrat langsam wasserfrei, zersetzt sich alsdann aber namentlich bei gewöhnlicher Temperatur und am Lichte sehr rasch unter Verschmierung. Wasserfrei explodirt es heftig bei etwa 75°.

Analyse: Ber. Procente: $4H_2O$ 37.50.

Gef. » » 35.25, 36.96.

Die Stickstoffbestimmung ergab alsdann:

Analyse: Ber. Procente: N 23.33.

Gef. » » 22.86.

Die z. Th. nicht genau stimmenden Analysen sind auf die Zersetzlichkeit der Substanz zurückzuführen.

Jodcadmium erzeugt in wässriger Lösung die einfach zusammengesetzte Doppelverbindung $C_6H_4N_2O + CdJ_2$, die bei 168° schwach verpufft, leicht in Alkohol, sehr schwer in Aether löslich ist.

Analyse: Ber. Procente: N 5.74, J 52.26,

Gef. » » 5.86, » 52.11.

Auch Kaliumquecksilberjodid erzeugt eine ähnliche Fällung.

Freies Orthodiazophenol konnte nicht im festen Zustand erhalten werden; es zeigt im Wesentlichen die Eigenschaften der Paraverbindung, und ist in Aether und Benzol etwas leichter löslich.

Dibrom-*p*. Diazophenol. $C_6H_2Br_2N_2O$. Der Charakteristik dieser zuerst von Boehmer[1]) untersuchten Substanz, welche nach Merte[2]) die zwei Bromatome in Orthostellung zum Sauerstoff enthält, ist nur hinzuzufügen, dass sie in völlig reinem Zustande nicht bei 137°, sondern bei 152° verpufft, durch Alkalien Stickstoff entwickelt, aber mit freiem und auch mit schwach alkalischem β-Naphtol

[1]) Journ. prakt Chem. 24, 453. [2]) Dissertation, Marburg 1895.

deutlich kuppelt. In fast allen Lösungsmitteln schwer löslich, leicht in concentrirter Salzsäure. Das hieraus leicht zu gewinnende Chlorhydrat ist in reinem Zustand völlig farblos, wird durch Feuchtigkeit aber sehr leicht partiell in das gelbe freie Dibromdiazophenol zurückverwandelt.

Dibrom-*o*-diazophenol, ebenfalls bereits von Boehmer charakterisirt, bei 127° verpuffend, ist in allen Lösungsmitteln etwas leichter löslich als die *p*-Verbindung, und färbt sich mit Alkalien ohne Stickstoffentwicklung purpurroth, weshalb man die Kuppelung mit β-Naphtol nicht direct beobachten kann. Die kryoskopische Untersuchung in Benzollösung ergab das einfache Molekulargewicht:

Mol.-Gew.: Ber. 278. Gefunden 282.

Dinitro-*o*-Diazophenol, $(NO_2)_2 . C_6H_2 . N_2O$ (Diazopikraminsäure kuppelt direct, zersetzt sich mit allen alkalisch reagirenden Substanzen unter Stickstoffentwicklung, ist ziemlich leicht in Eisessig, schwer in Benzol, sehr schwer in Wasser löslich. Die Mol.-Gewichtsbestimmung in Eisessiglösung ergab:

Mol.-Gew.: Ber. 210. Gefunden 215.

Von den Diazophenolsulfonaten wurden die nach R. Schmitt[1]) aus Ortho- und Paradiazophenol, sowie die aus ihren beiden Dibromderivaten gewonnenen Salze auf Abwesenheit des Kuppelungsvermögens geprüft; ebenso wurden bei der Einwirkung des Kaliumsulfits niemals die labilen Synsalze beobachtet.

Die freie

Dibromphenolparadiazosulfosäure,

$$HO . C_6H_2Br_2 . \overset{\cdot\cdot}{N} \qquad + 2\,H_2O,$$
$$\overset{\cdot\cdot}{N} . SO_3H$$

die erste in freiem Zustand gewonnene Diazosulfonsäure, entsteht durch Fällung ihres Kaliumsalzes mit Chlorwasserstoff in Gestalt gelber, mikroskopischer Nadeln, die sich nur wenig in Wasser und Alkohol lösen, nicht kuppeln und sich beim Umkrystallisiren leicht zersetzen.

Analyse: Ber. Procente: S 8.08, — — — Br 40.40.
Gef. » » 8.27, 7.87, 8.00, 7.73, » 40.51.

Anti-Paradiazophenolcyanid, $HO . C_6H_4 . \overset{\cdot\cdot}{N}$
$\overset{\cdot\cdot}{N} . CN$

Paradiazophenolchlorid liefert beim Zusatz von Cyankalium in sehr concentrirter Lösung zunächst purpurfarbene Nadeln, wohl aus dem Kaliumsalze des Diazocyanids oder einer Doppelverbindung mit Cyankalium bestehend. Löst man dieselbe wieder auf, und fällt all-

[1]) Schmitt und Glutz, diese Berichte 2, 51; Reisenegger, Ann. d. Chem. 221, 314.

mählich unter Kühlung mit Salzsäure, so erhält man das Diazophenolcyanid in Form gelber Nädelchen, die sich durch Ausfällen der alkoholischen Lösung mit Wasser rein darstellen lassen. Sie verpuffen bei 117 — 118° und halten sich auch im Exsiccator nur einige Tage unzersetzt. Bilden keinen Azofarbstoff.

Analyse: Ber. Procente: C 57.14, H 3.40, N 28.57,
Gef. » » 57.60, » 3.82, » 28.55.

Durch Kochen mit concentrirt alkoholischem Kali bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches verwandelt es sich in

Anti-Diazophenolcarbonsaures Kalium, $KOC_6H_4N:N.COOK$, braune, nicht kuppelnde Krystalle; leicht zersetzlich unter Abspaltung von Kohlensäure; deshalb auch bei der Analyse gleich den meisten von Hantzsch und O. W. Schultze gewonnenen diazocarbonsauren Salzen zu viel Kalium ergebend:

Analyse: Ber. Procente: 32.23. — .
Gef. » 34.41, 34.16.

Vergleich zwischen Diazophenolen und Trimethylamidophenolen.

Freies Ortho- und Para-Trimethylamidophenol

$$C_6H_4<\begin{matrix}N:(CH_3)_3,\ H_2O\\ O\end{matrix} \quad \text{oder} \quad C_6H_4<\begin{matrix}N:(CH_3)_3OH\\ OH\end{matrix}$$

sind bereits von Griess[1]) dargestellt worden. Wir fügen seinen Angaben nur hinzu, dass beide im Gegensatz zu den Diazophenolen zwar schwach, aber doch deutlich alkalisch reagiren und dass sie in Aether und Benzol völlig unlöslich sind.

Trimethylmetamidophenol,
$(1)HO.C_6H_4.N(CH_3)_3OH(3) + {}^1/_2H_2O$,

bisher noch nicht bekannt, sollte zum Vergleich mit dem freilich nicht isolirbaren freien Metadiazophenol dienen. Wir verwandelten Dimethylamidophenol, für dessen freundliche Uebermittelung wir der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel auch hiermit bestens danken, durch Jodmethyl bei 100° in das gut krystallisirende Jodmethylat vom Schmp. 182°, digerirten mit Silberoxyd und dunsteten zur Trockne ein.

Der völlig entwässerte Rückstand lässt sich in absolut alkoholischer Lösung durch absoluten Aether von der obigen Zusammensetzung erhalten.

Analyse: Ber. Procente: C 60.67, H 9.00, N 7.87.
Gef. » » 60.37, 60.35, » 9.49, 9.68, » 8.11.

[1]) Diese Berichte 13, 246.

Weisse, sehr hygroskopische Nadeln von sehr bitterem Geschmack und alkalischer Reaction. Schmelzpunkt 110—111°.

Die kryoskopischen Untersuchungen von *p*-Diazophenol, *p*- und *o*-Trimethylamidophenol ergaben in wässriger Lösung:

	Mol.-Gew. Ber.	Gef.	Ionenzahl.
p-Diazophenol	120	124	0.97
p-Trimethylamidophenol . . .	151	136	1.11
o-Trimethylamidophenol . . .	151	140	1.08

Paradiazophenol ist also gar nicht, die Trimethylamidophenole sind nur sehr wenig ionisirt. Immerhin dürfte bei letzteren der etwa höhere Werth der Ionenzahl unter Berücksichtigung ihrer alkalischen Reaction doch darauf hinweisen, dass eine wenn auch nur geringe Anzahl von Ionen $HO \cdot C_6H_4 \cdot N : (CH_3)_3$ und OH vorhanden ist.

Die Leitfähigkeitsbestimmungen wurden mit allen drei Trimethylamidophenolen und mit *p*- und *o*-Diazophenolen ausgeführt. Die wässrigen Lösungen der Diazophenole wurden, da das Orthoderivat in fester Form nicht isolirbar ist, durch Digestion ihrer Chlorhydrate mit Silberoxyd bereitet. Die hierbei unvermeidliche Fehlerquelle (durch Aufnahme von etwas Silberoxyd u. s. w.) wurde dadurch eliminirt, dass die specifische Leitfähigkeit eines Wassers bestimmt, bezw. abgezogen wurde, welches durch Schütteln von $^1/_{32}$ norm. HCl mit Ag_2O und Filtriren erhalten wurde. Dieselbe ergab sich zu 36×10^{-6}, die des reinen Leitfähigkeitswasser zu 3×10^{-6}; von den unten folgenden Werthen der molekularen Leitfähigkeit sind danach für $v = 32$ abgezogen worden 1.2 Einheiten. Temperatur 25°.

p-Diazophenol . . . . bei $v = 32$	$\mu = 1.3$,	bei $v = 64$ $\mu = 1.7$,
o-Diazophenol . . . . » »	$\mu = 0.8$,	» « » $\mu = 0.8$,
p-Trimethylamidopheuol » »	$\mu = 2.6$,	» » » $\mu = 3.5$,
o- « « « » »	$\mu = 1.7$,	
m- » » » » »	$\mu = 2,2$.	

Alle Verbindungen leiten also so schlecht, dass eine Dissociationsconstante nicht berechnet werden kann. Doch scheinen auch hier die Trimethylamidophenole immerhin noch in geringem Grade dissociirt zu sein. Für die Diazophenole ist dies überhaupt fraglich, da die sehr kleinen molekularen Leitfähigkeiten vielleicht auch auf Anwesenheit von Zersetzungsproducten wenigstens theilweise beruhen können.

Ein etwas deutlicheres Bild ergiebt sich aus den Leitfähigkeitsbestimmungen der Chlorhydrate. Dieselben konnten hier auch bei den Diazophenolen bei 25° ausgeführt werden, ohne dass eine Zerzetzung eintrat.

Orthodiazophenolchlorid.

v	32	64	128	256	512	1024	
μ_1	290.9	324.3	—	—	—	389.0	$\Delta_{32-1024}$
μ_2	289.6	322.9	351.5	368.3	376.2	384.5	96.5

Paradiazophenolchlorid.

μ_1	125.8	142.8	163.6	—	—	251.4	127.5
μ_{2a}	125.9	143.0	164.8	190.9	220.6	254.2	
μ_{2b}	126.0	—	—	—	—	254.7	

Ortho-Trimethylphenolammonchlorid.

μ_1	90.4	93.2	95.5	97.5	100.1	103.9	11.7
μ_2	88.1	91.9	94.3	96.0	98.2	99.1	
μ_3	89.4	92.4	94.2	95.6	97.3	99.9	

Para-Trimethylphenolammonchlorid.

μ_1	114.2	118.3	120.9	120.0	121.8	121.4	7.2
μ_2	114.1	118.3	120.9	121.4	121.8	121.4	

Meta-Trimethylphenolammonchlorid.

μ_1	103.6	108.1	110.3	111.8	114.8	115.8	12.0.
μ_2	102.3	106.2	108.6	110.1	112.1	114.0	

Ueber diese Werthe ist schon im allgemeinen Theil discutirt worden. Dass die enorme Leitfähigkeit des Orthodiazophenolchlorids in Folge fast totaler Hydrolyse der der Salzsäure geradezu gleichkommt, ergiebt sich durch die Erinnerung daran, dass z. B. bei $v = 256$ die molekulare Leitfähigkeit von HCl 378, bei $v = 1024$ aber 383 beträgt. Die Zahlen zeigen ferner, dass Paradiazophenolchlorid erheblich weniger hydrolysirt ist und dass die Hydrolyse der Diazophenolsalze mit der Wassermenge geradezu abnorm steigt, während die Zuwachse bei allen drei Trimethylamidophenolsalzen etwa zehn Mal geringer und fast normal sind. Der Dissociationsverlauf der letzteren erinnert an den der Anilinsalze. Auffallender Weise ist Orthotrimethylphenolammonium der am stärksten, die Paraverbindung der am schwächsten positive Complex.

Dass bei all' diesen Verhältnissen verschiedene noch unbekannte Factoren eine Rolle spielen, liegt auf der Hand.

Zum Schluss Einiges über die bisher noch unbekannte

freie Diazoanthranilsäure, $C_6H_4<\overset{N:N}{\underset{CO_2}{\cdot}}$,

oder richtiger, Diazoniumanthranilsäure. Man löst 1 Th. Anthranilsäure in 10 Th. Alkohol, fügt 1 Mol. conc. Salzsäure und dann $1^1/_2$ Mol. Amylnitrit hinzu. Alsdann fällt durch Einleiten von Salzsäuregas, und zwar nach Zusatz von Aether, quantitativ das dem Seminitrat von Griess[1]) entsprechende Semichlorid $COOH . C_6H_4 . N_2Cl + C_6H_4CO_2N_2$. Blendend weisse, dicke Nadeln, beim Erwärmen heftig verpuffend; sowohl in Lösung als auch im festen Zustande ziemlich zersetzlich. Verliert beim Ausfällen der wässrig-alkoholischen Lösung mit Aether langsam Salzsäure. Nach obiger Formel ber.

[1]) Diese Berichte 9, 1654.

Cl = 10.69 pCt.; das drei Mal ausgefällte Präparat enthielt 9.56 bezw. 9.45 pCt., des vier Mal so behandelte nur noch 8.80 bezw. 8.98 pCt. Chlor. Behandelt man das Chlorid in äusserst concentrirter wässriger Lösung mit Silberoxyd, so wird aus dem Filtrat nach Zusatz von Alkohol durch Aether die freie Diazoanthranilsäure in Gestalt von anfangs etwas bräunlichen, durch nochmaliges Ausfällen aus Alkohol aber rein weissen, glänzenden Nadeln gefällt. Auch diese Diazoniumcarbonsäure zeigt wie die Diazoniumsulfonsäure völlig betaïnähnliche Eigenschaften, ist in Wasser sehr leicht, in Aether gar nicht löslich und reagirt neutral. Sie ist jedoch viel zersetzlicher. Schon beim Reiben explodirt sie in trocknem Znstande sehr heftig; in Lösung zerfällt sie schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam in Salicylsäure; beim Erwärmen wird der Stickstoff leicht und völlig abgespalten.

Analyse: Ber. Procente: N 18.92.
Gef. » » 19.47.

---

278. C. Paal: Berichtigung.

(Eingegangen am 29. Mai.)

In einer im Heft No. 7 (diese Berichte **29**, 1084) erschienenen Mittheilung »über die Desamidirung der Glutinpeptone« habe ich infolge eines Versehens auf Seite 1090 angegeben, dass das Desamidonitrosopepton leicht in Methylalkohol und Wasser, aber »nur wenig in heissem, absolutem Methylalkohol löslich« sei. Letztere Angabe trifft für die Desamidonitrosopropeptone zu, welche sich so gut wie garnicht in Methylalkohol und nur wenig in heissem Methylalkohol lösen, während dagegen die Desamidonitrosopeptone von Methylalkohol mit grösster Leichtigkeit aufgenommen werden.

Berichtigungen.

Jahrg. **29**, Heft 3, S. 389, Z. 10 v. o. lies: »**Aufspaltung**« statt »Abspaltung«.
Jahrg. **29**, Heft 3, S. 403, Z. 4 v. u. lies: »**Tropylen**« statt »Propylen«.
Jahrg. **29**, Heft 3, S. 940, Z. 18 v. u. lies: »**Oscin**« statt »Orcin«.
Jahrg. **29**, Heft 3, Ref. S. 338, Z. 16 v. o. lies: »**Trey**« statt »Frey«.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin *S.*, Stallschreiberstr. 45/46

Sitzung vom 8. Juni 1896.

Vorsitzender: Hr. H. Landolt, Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende macht der Gesellschaft Mittheilung von dem Tode ihres langjährigen Mitgliedes,

Prof. Dr. Emil Schöne

in Moskau.

Am 18. Mai schied in Moskau ein Mann aus dem Leben, dem von Seiten derer, die ihn näher kannten, stets Achtung und aufrichtige Zuneigung entgegen gebracht und dessen Name als Gelehrter und Lehrer auch in weiteren Kreisen genannt worden ist.

Emil Schöne, als Sohn des Gymnasialdirectors Gotthold Schöne in Halberstadt am 7. April 1838 geboren, besuchte das Gymnasium seiner Vaterstadt und begab sich, nach absolvirter Reifeprüfung, um Naturwissenschaften und Mathematik zu studiren, erst nach Halle a. S. und dann nach Berlin. Nachdem er in Göttingen den Doctorgrad erlangt hatte, war er im Verlauf von drei Jahren erster Assistent an dem von Prof. Rammelsberg verwalteten chemischen Laboratorium des Berliner Gewerbe-Instituts. Unzureichende materielle Mittel veranlassten ihn, seine Heimath zu verlassen, um sich in der Ferne eine Existenz zu gründen. Ausgerüstet mit Empfehlungen von C. Rammelsberg und H. Rose, kam er im Sommer des Jahres 1863 nach Russland, und zwar nach Moskau, wo er vor der Hand Beschäftigung als praktischer Chemiker fand. Eine solche Thätigkeit konnte dem strebsamen jungen Gelehrten auf die Dauer nicht genügen, und es währte auch nicht lange, so bot sich ihm die Gelegenheit, zu seinem früheren Berufe zurückzukehren. Gerade damals, im Jahre 1864, wurde in Moskau eine landwirthschaftliche Hochschule, die Petrowsky'sche Agrar- und Forstakademie, gegründet, und diese wurde und blieb die Stätte seines Wirkens bis zuletzt; in ihr hat er seine Thätigkeit zuerst als Assistent, dann als Professor zum Gedeihen der Anstalt entwickelt. Zur

Vervollständigung dieser kurzen biographischen Skizze sei noch bemerkt, dass der Verstorbene, um an einer russischen Lehranstalt definitiv als Professor angestellt werden zu können, erst an einer russischen Universität den Magistergrad erwerben musste, welcher Anforderung er im Jahre 1875 an der Universität Moskau genügte; im Jahre 1881 erwarb er sich an derselben Universität auch den Doctorgrad mit seiner Schrift: »Ueber die Gesetzmässigkeit in den Schwankungen des atmosphärischen Wasserstoffhyperoxyds«.

Von seinen übrigen Arbeiten seien hervorgeboben seine Abhandlungen über die Verbindungen des Schwefels mit den Metallen der alkalischen Erden, sein Schlemmapparat zur mechanischen Analyse der Ackerkrume und seine experimentellen Untersuchungen über das Wasserstoffhyperoxyd.

Der Verstorbene hatte, geleitet von Dankbarkeit gegen das Land, welches ihm eine zweite Heimath geworden war, die russische Unterthanenschaft angenommen, war in Anerkennung seiner Verdienste in den Rang des wirklichen Staatsraths, welcher in Russland das Anrecht auf den erblichen Adel mit sich bringt, erhoben worden und besass als höchste Auszeichnung den Stern des Stanislaus-Ordens I. Classe.

In dem oben erwähnten Empfehlungsschreiben sagt Heinrich Rose: »Ich kenne Herrn Dr. Schöne aus Halberstadt seit mehreren Jahren als einen jungen, sehr eifrigen, wissenschaftlich gebildeten Chemiker, der bei seinen Untersuchungen die grösste Genauigkeit und Gewissenhaftigkeit mit Ausdauer und Scharfsinn verbindet«. — Die Eigenschaften: Genauigkeit, Gewissenhaftigkeit, Ausdauer und Scharfsinn, die Rose an dem werdenden Gelehrten erkannte, sind ihm geblieben bis an sein Ende und haben sich nicht nur in seinen wissenschaftlichen Arbeiten, sondern auch in seinem ganzen Wirken als Mensch und Lehrer ausgeprägt. Es ist unschwer zu begreifen, wieviel Fleiss und Ausdauer ein Deutscher auf Erlernung einer von seiner Muttersprache so himmelweit verschiedenen Sprache, wie die russische ist, verwenden musste, um nach vierjährigem Aufenthalt in Russland daselbst eine Lehrkanzel besteigen zu können! — Das chemische Laboratorium der Petrowsky'schen Akademie, welches unter seiner Mitwirkung eingerichtet worden war und während der letzten zwanzig Jahre unter seiner Leitung bestand, galt lange Zeit als Muster und hat den zahlreichen Schülern der Anstalt das Erlernen der Chemie ermöglicht und erleichtert. Trotz der hohen Ansprüche, die er als Lehrer an das Wissen und Können seiner Schüler stellte, war er von letzteren doch als gerechter, wenn auch strenger Richter geachtet und als Mensch geliebt, denn nie hat er Mühe und Arbeit gescheut, wo es galt Jemand zu seinem Recht zu verhelfen oder eine Stütze

zu sein, da wo die Noth es erforderte, nie ist er vor Hindernissen zurückgeschreckt, die sich ihm beim Vertheidigen einer als recht erkannten Sache entgegenstellten, und nie hat er etwas begonnen, was er nicht zu einem genügenden Ende geführt hätte. Diese Eigenschaften waren dazu angethan, dem Verstorbenen die volle Zuneigung seiner Collegen und Schüler zu erwerben und ihm auch über das Grab hinaus ein dauerndes Andenken zu sichern.

Die Anwesenden ehren das Andenken des Verstorbenen durch Erheben von den Sitzen.

Sodann begrüsst der Vorsitzende das der Sitzung beiwohnende auswärtige Mitglied, Herrn Dr. W. Meyerhoffer aus Wien.

Der Schriftführer verliest die unten abgedruckten Auszüge aus den Protocollen der Vorstands-Sitzungen vom 12. Mai 1896 und vom 22. Mai 1896.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden verkündet die Herren:

Lasham, John E., Newport;
Haeffner, Martin, Wandsbeck;
Kurnatowski, V., Zürich-Oberstrass;
Lubberger, Hans, Freiburg;
Clauser, Robert, Wien;
Cajar, Herm., Berlin;
Cebrian, Franz, } Charlottenburg.
Kohlhammer, Erich, }

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Weinlig, Dr. Karl, } Chem. Inst. der Techn. Hochschule
Schmidt, Dr. Karl, } Karlsruhe,
(durch H. Bunte und C. Engler);
Landsberger, Willy, Goethestr. 8, Charlottenburg (durch S. Gabriel und R. Stelzner);
Hartmann, E., Papailon Sugar Works, Honolulu, Hawai (durch O. Kym und C. Kopp);
Fontein, Director W. A. C., Harlingen, Holland (durch C. Klotz und H. Reisenegger);
Czopp, Dr. Natan, Zotkiewerstr. 2, Lemberg (durch J. Tambor und St. v. Kostanecki);
Ridder, Herm., Südl. Stadtmauer 16,
Rees, Walther, Schlossgarten 3,
Rast, Albert, Rückertstr. 5,
Härtel, Friedr., Spitalstr. 37,
Demeler, Karl, Wasserthurmstr. 2,
} Erlangen (durch M. Busch und O. Fischer);

Sachs, Dr. Jos., Lodz, Russ. Polen,
Koslowsky, Heinr., Mühlebachstr. 46,
Ruthe, Hermann, Zürichbergerstr. 12,
} Zürich } (durch A. Werner und Aug. Bischler);
Mann, Eugen, Kelterngasse 8, Tübingen (durch H. v. Pechmann und C. Bülow).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

703. Beilstein, F. Handbuch der organischen Chemie. 3. Aufl. Lfrg. 59/60. Hamburg u. Leipzig 1896.

784. Hantzsch, A. Précis de stéréochimie. Traduction française par Ph.-A. Guye et M. Gautier. Avec une note additionnelle de A. Werner. Paris 1896.

Der Vorsitzende: H. Landolt. — Der Schriftführer: A. Pinner.

Auszug aus dem

Protocoll der Vorstands-Sitzung

vom 12. Mai 1896.

Anwesend die Herren: H. Landolt, H. Drehschmidt, E. Fischer, S. Gabriel, E. Jacobsen, G. Kraemer, C. Liebermann, C. A. Martius, A. Pinner, C. Scheibler, C. Schotten, H. Thierfelder, F. Tiemann, H. Wichelhaus, W. Will, O. N. Witt.

Auszug aus No. 38. Der Vorstand beschliesst einstimmig, das Siegismundstr. No. 4 zu Berlin belegene Grundstück mit der Absicht, auf demselben ein Hofmann-Haus zu errichten, mittels 1) der für das Hofmann-Haus gesammelten Gelder und 2) der Hälfte der der Verfügung des Vorstandes unterliegenden Hofmann-Stiftung zu erwerben, nachdem einige Mitglieder der Deutschen chemischen Gesellschaft die Garantie für die noch fehlende Kaufsumme und die aus dem Besitz des Grundstückes erwachsenden Lasten übernommen haben.

Der Vorsitzende: H. Landolt. — Der Schriftführer: F. Tiemann.

Auszug aus dem

Protocoll der Vorstands-Sitzung

vom 22. Mai 1896.

Anwesend die Herren: H. Landolt, H. Drehschmidt, E. Fischer, S. Gabriel, C. Liebermann, A. Pinner, C. Scheibler, F. Tiemann.

Auszug aus No. 41. Der Vorstand stellt endgültig den Vertrag mit dem als General-Secretär der Deutschen chemischen Gesellschaft nach Berlin zu berufenden Professor Dr. Paul Jacobson fest.

Der Vorsitzende: H. Landolt. Der Schriftführer: F. Tiemann.

Mittheilungen.

279. Hugo Weil: Die Constitution der Farbbasen der Triphenylmethanreihe.

(Eingegangen am 5. Juni.)

Eine kürzlich erschienene Abhandlung des Hrn. G. v. Georgievics [1]), sowie der Umstand, dass eine Veränderung meiner Lebensstellung eine Fortführung der s. Z. begonnenen Versuche [2]) bis auf weiteres nicht zulässt, veranlassen mich zu einigen Bemerkungen.

So wünschenswerth es mir erscheinen müsste, die von mir aufgestellte Rosanilinformel durch die von Hrn. G. v. Georgievics (loc. cit.) mitgetheilte Auffindung einer Substanz, die zwei Atome Wasserstoff weniger enthält, als das Rosanilin, gestützt zu sehen, so muss ich doch darauf hinweisen, dass die Resultate einiger unvollendet gebliebener Versuche von denen des Hrn. v. Georgievics abweichen.

Ich habe mich schon vor längerer Zeit bemüht, die den Farbstoffen der Rosanilinreihe entsprechenden wahren Farbbasen, denen nach Nietzki's Schreibweise z. B. die Formel

$$(NH_2C_6H_4)_2 : C : C_6H_4 : NH_2OH$$

zukommen würde, darzustellen. Zu diesem Zwecke habe ich sowohl Rosanilin, als auch Violet- und Grünbase in 1 Mol. verdünnter Salzsäure gelöst und (wie dies Hr. v. Georgievics angiebt) mit etwas mehr als der berechneten Menge Natronlauge in der Kälte versetzt und stehen lassen.

[1]) Monatshefte **17**, S. 4. Diese Berichte **29**, Ref. 346.

[2]) Diese Berichte **28**, 205.

Ich habe dabei gefunden, dass bei der Fuchsin- und Violetlösung während tagelangen, beim Grün während stundenlangen Stehens eine kaum mehr als spurenweise Zersetzung eintritt (unter Abscheidung der gewöhnlichen Base), die Lösung bleibt vielmehr gefärbt wie zuvor und sie enthält nicht etwa eine gefärbte wahre (Ammonium-) Farbbase, denn der durch Kochsalzlösung abgeschiedene und damit ausgewaschene Farbstoff löste sich wieder völlig in Wasser und zeigte weder die Zersetzlichkeit (beim Kochen) noch die alkalische Reaction [1]) einer Ammoniumfarbbase, sondern er erwies sich in allen Stücken als unverändertes salzsaures Salz.

Die Farbstoffe der Rosanilinreihe verhalten sich demnach wie richtige quaternäre Ammoniumsalze [2]).

Die Thatsache, dass trotzdem durch überschüssiges Alkali in der Hitze eine Einwirkung unter Bildung einer Base stattfindet, erklärt sich ohne Zwang aus dem Vorhandensein der chinoïden Bindung und der häufig beobachteten Empfindlichkeit von Chinonen gegen Alkalien. An dieser Stelle erfolgt jedenfalls die erste Veränderung des Gleichgewichtszustandes, deren Folge dann die Abspaltung des Säurerestes ist.

War die Fuchsinlösung nicht stark verdünnt, so entsteht allerdings nach Zusatz von Natronlauge ein rother Niederschlag, den ich im Gegensatze zu Hrn. v. Georgievics niemals frei [3]) von Chlor gefunden habe.

Beim Behandeln der Farbstofflösungen mit feuchtem Silberoxyd erfolgt die Zersetzung in der Kälte ebenfalls nur allmählich und es lässt sich hier noch leichter zeigen, dass nicht etwa eine gefärbte Farbbase in Lösung ist, denn die Lösung enthält so lange Chlor, als sie noch gefärbt ist und mit dessen Verschwinden aus der Lösung war auch die Färbung verschwunden. Im Niederschlage befanden sich die gewöhnlichen Farbbasen. Die so entfärbte Rosanilinlösung (nicht die Violetlösung) reagirte alkalisch und entwickelte beim Kochen alkalische Dämpfe. Ob dies von einer geringen Zersetzung der primär gebildeten wahren Farbbase vor ihrer Umlagerung in die stabile Form herrührt, lasse ich z. Z. noch unentschieden.

Ich würde mich freuen, wenn diese Zeilen Hrn. v. Georgievics Veranlassung geben würden, seine Versuche zu wiederholen, umsomehr als seine neuen Substanzen einer scharfen unterscheidenden Charakteristik z. Z. noch entbehren.

Basel, im Mai 1896.

---

[1]) Vergl. Bernthsen, Ann. d. Chem. 230, 245.

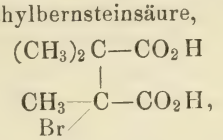
[2]) Vergl. Miolati, diese Berichte 26, 1788; 28, 1697.

[3]) Das Absitzen des Chlorsilberniederschlags erfordert einige Zeit, die anfängliche Trübung wird in der gefärbten Flüssigkeit oft nicht deutlich bemerkt.

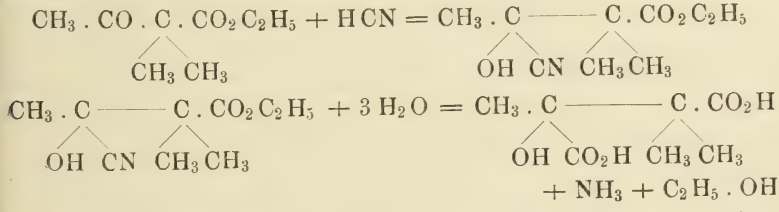
280. K. Auwers und G. Frhr. v. Campenhausen: Ueber Oxytrimethylbernsteinsäure.

(Eingeg. am 1. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Die Monobromtrimethylbernsteinsäure,



welche wir für Versuche zur Synthese der Camphoronsäure in grösseren Quantitäten darzustellen wünschten, ist durch Bromirung der Trimethylbernsteinsäure nur ziemlich schwierig zu erhalten. Es sollte daher geprüft werden, ob sich vielleicht die entsprechende Oxysäure bequem gewinnen und in die bromirte Säure umwandeln lasse. Zu der Oxysäure konnte man durch Anlagerung von Blausäure an den Dimethylacetessigester und Verseifung des Additionsproductes gelangen:



Es stellte sich jedoch bald heraus, dass die Ausbeuten an Oxysäure so gering waren, dass die Darstellung der Bromtrimethylbernsteinsäure durch Bromirung der Stammsubstanz lohnender erschien. Da indessen Tiemann und Semmler[1]) bei dem Abbau des Pinens durch Oxydation eine Verbindung erhalten hatten, die sie als Oxytrimethylbernsteinsäure auffassten, und diese Säure hierdurch an Interesse gewonnen hatte, wurden auf dem angegebenen Wege einige Gramme reiner Säure dargestellt, um diese Substanz charakterisiren zu können und einen Vergleich der synthetisch gewonnenen Säure mit der aus Pinen erhaltenen zu ermöglichen.

Darstellung der Oxytrimethylbernsteinsäure.

Die Anlagerung von Blausäure an den Dimethylacetessigester wurde zuerst genau nach der Vorschrift, welche Michael[2]) für die Darstellung der β-Hydroxybrenzweinsäure gegeben hat, ausgeführt. 16.5 g fein gepulvertes Cyankalium ($1^1/_2$ Mol.) wurden in einer Stöpselflasche mit einer Auflösung von 25 g (1 Mol.) Dimethylacetessigester in 75 g Aether überschichtet. Die Flasche wurde darauf mit Eis gekühlt und die berechnete Menge (22 g 36 proc. Säure) Salzsäure in

[1]) Diese Berichte 28, 1351. [2]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 46, 79.

Portionen zu 2 ccm unter steter Kühlung und Schütteln hinzugegeben. Die Flasche blieb zwei Wochen fest verschlossen bei Zimmertemperatur stehen; ihr Inhalt färbte sich allmählich braun. Nach Verlauf dieser Zeit wurde die ätherische Schicht auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand mit einem grossen Ueberschuss von Salzsäure 6 Std. erhitzt, die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Essigäther mehrfach ausgekocht. Nach dem Abdestilliren des Esters hinterblieb eine dickliche, dunkle Flüssigkeit, die nicht zum Krystallisiren zu bringen war. Zur Reinigung wurde das Product im Vacuum destillirt, wobei unter 30 mm Druck bei 160—180° ein bräunliches Oel überging, das in wässriger Lösung mit Thierkohle gekocht wurde. Die Lösung hinterliess nach dem Eindampfen einen hellen Syrup, der im Vacuum allmählich erstarrte. Durch Umkrystallisiren aus Benzol wurde die Säure schliesslich rein gewonnen, doch war die Ausbeute sehr schlecht. Als bei einem zweiten Versuch die Menge des Cyankaliums vergrössert wurde, war die Ausbeute noch geringer.

Eine Anzahl weiterer Versuche ergab, dass je länger das Gemisch von Dimethylacetessigester und Blausäure stand, um so stärkere Verschmierung eintrat, und damit Verringerung der Ausbeute. Ebenso erwies sich das Eindampfen der ätherischen Lösung des Cyanhydrins als unvortheilhaft, da hierbei Abspaltung von Blausäure stattfand. Schliesslich wurde ein Verfahren innegehalten, das in einzelnen Punkten der von Rach[1]) für die Darstellung und Verseifung des Cyanhydrins des Acetbernsteinsäureesters befolgten Methode nachgebildet ist, zwar auch schlechte Ausbeuten lieferte, aber doch die Oxysäure rasch und mit Sicherheit gewinnen liess.

Je $^1/_{10}$ Aequivalent Ester = 15.8 g wurden mit dem Fünffachen der berechneten Menge reinen Cyankaliums = 32.5 g und der zur Zersetzung nöthigen Menge concentrirter Salzsäure verarbeitet. Die ätherische Lösung wurde zu dem mit Wasser angefeuchteten, fein gepulverten Cyankalium gefügt und darauf Salzsäure zugetropft. Nach 24 Std. wurde die ätherische Schicht abgeschieden und in etwa das dreifache Volumen concentrirter Salzsäure gegossen. Es schieden sich bald reichliche Mengen von Salmiak ab, die nach Verlauf eines Tages abfiltrirt wurden. Die vereinigten Filtrate einer grösseren Anzahl einzelner Portionen wurden darauf mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, zur Trockne verdampft und der Rückstand erschöpfend mit heissem Essigester extrahirt. Die mit Thierkohle entfärbten Auszüge hinterliessen ein Oel, das im Vacuum rasch erstarrte. Schliesslich wurde die Säure durch häufiges Umkrystallisiren aus heissem Essigester völlig rein gewonnen.

[1]) Ann. d. Chem. **234**, 37.

Eigenschaften der Oxytrimethylbernsteinsäure.

Die Säure krystallisirt aus Essigester in wasserhellen, kurzen, glänzenden Prismen von rhombischer Form. Erhitzt man von etwa 140° an sehr langsam — 15 Sek. für 1° —, so schmilzt sie bei 153—154°; bei schnellerem Erhitzen — 5 Sek. für 1° — liegt der Schmelzpunkt bei 159—160°. Bei höherer Temperatur spaltet sie Wasser ab.

Die Verbindung löst sich spielend leicht in Wasser, Alkohol, Aether und Aceton, leicht in Essigester; in ganz reinem Zustand ist sie in Benzol und Ligroïn nahezu unlöslich.

Die Reinheit der Säure wurde durch eine Titrirung festgestellt.

0.1186 g Substanz verbrauchten 13.50 ccm $^1/_{10}$ n-NaOH, statt ber. 13.48.

Destillirt man die Säure, so geht bei etwa 240° ein helles Oel über, das auf Wasserzusatz theilweise erstarrt. Es vermag alkalische Permanganatlösung nur schwach zu entfärben, enthält daher nur geringe Mengen ungesättigter Säuren. Die Hauptmenge scheint aus dem Anhydrid der Säure zu bestehen, da das Destillat beim Kochen mit *p*-Toluidin das gleiche Tolil liefert wie die Säure. Näher untersucht sind die Destillationsproducte nicht, da nur geringe Mengen der Säure zur Verfügung standen.

Hrn. stud. Pfaff verdanken wir folgende Werthe für das elektrische Leitvermögen der Säure:

$\mu_\infty = 353$

v	μ_v	$100\,k$
278.1	134.7	0.08461
556.2	172.9	0.08450
1112.5	214.7	0.08476
2225.0	253.3	(0.08196)

$K = 0.08462.$

Anhydrid der Acetyloxytrimethylbernsteinsäure,

$$\begin{matrix}(CH_3)_3 \\ C_2H_3O\,.\,O\end{matrix}\!>C_2<\begin{matrix}CO \\ CO\end{matrix}\!>O.$$

Uebergiesst man die Säure mit Acetylchlorid, so löst sie sich bei Zimmertemperatur allmählich unter Gasentwicklung auf.

Die Lösung hinterlässt, wenn man sie erst an der Luft, zuletzt im Vacuum eindunstet, eine weisse Krystallmasse, die in siedendem Ligroïn bis auf Spuren löslich ist. Beim Erkalten trübt sich die Lösung, dann scheiden sich sehr feine, fedrige, büschelförmig verwachsene Nadeln aus, die constant bei 67—68° schmelzen.

Der Körper ist, ausser in Wasser und Ligroïn, in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich. Soda löst ihn nicht, verdünnte warme Natronlauge nur schwierig.

Da die Unterschiede in der procentischen Zusammensetzung zwischen dem Anhydrid der Oxytrimethylbernsteinsäure und seiner

Acetylverbindung nur gering sind, wurde versucht durch Titrirung mit kalter und heisser Natronlauge festzustellen, welcher von beiden Körpern vorläge, doch wurden schwankende Werthe erhalten. Die Umwandlung in die unten erwähnte acetylirte Tolilsäure und das acetylirte Tolil beweisen jedoch, dass der Körper das acetylirte Anhydrid von der Formel

$$\begin{matrix}(CH_3)_2C\,.\,CO\\ CH_3\\ C_2H_3O\,.\,O\end{matrix}\!\!>\!\!\begin{matrix}\\ \dot{C}\,.\,CO\end{matrix}\!\!>O \text{ ist.}$$

$$\text{Anil } \begin{matrix}(CH_3)_3\\ OH\end{matrix}\!\!>C_2(CO)_2NC_6H_5$$

Kocht man äquimolekulare Mengen Säure und Anilin kurze Zeit, so bildet sich das Anil der Säure, das aus Alkohol in glänzenden Nadeln vom Schmp. 145—146° krystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{15}NO_3$.

Procente: N 6.01.

Gef. » » 6.43.

$$p\text{-Tolil, } \begin{matrix}(CH_3)_3\\ OH\end{matrix}\!\!>C_2(CO)_2NC_6H_4\,.\,CH_3.$$

Darstellung und Aussehen wie beim Anil. Schmp. 184—185°. Es löst sich ziemlich schwer in kaltem Alkohol und Aether, mässig in Eisessig, Benzol und Essigester, leicht in Aceton und Chloroform.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{17}NO_3$.

Procente: N 5.67.

Gef. » » 5.92.

Acetylverbindung des *p*-Tolils,

$$\begin{matrix}(CH_3)_3\\ C_2H_3O\,.\,O\end{matrix}\!\!>C_2(CO)_2NC_6H_4\,.\,CH_3.$$

Wird das *p*-Tolil mit Acetylchlorid übergossen, so geht es in der Kälte langsam, beim Erwärmen rasch in Lösung. Nach dem Eindunsten hinterbleiben derbe, flache, glänzende Nadeln, die mit etwas Aether gewaschen vollkommen rein sind und bei 131° schmelzen. Aus viel siedendem Ligroïn krystallisirt der Körper in sehr dünnen, glitzernden Nadeln vom gleichen Schmelzpunkt. Die Ausbeute ist quantitativ. Die Verbindung ist schwer löslich in heissem Ligroïn und kaltem Aether, ziemlich schwer in Alkohol.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_9NO_4$.

Procente: C 66.43, H 6.58, N 4.84.

Gef. » » 66.73, » 6.88, » 4.86.

Da sich das vorhin erwähnte *p*-Tolil selbst aus sehr unreiner Oxytrimethylbernsteinsäure in Folge seiner grossen Krystallisationsfähigkeit und Schwerlöslichkeit in Alkohol leicht rein gewinnen und mit grösster Leichtigkeit in seine Acetylverbindung umwandeln lässt, die durch dieselben vortheilhaften Eigenschaften ausgezeichnet ist,

so können mit Hülfe dieser beiden Verbindungen am sichersten kleine Mengen von Oxytrimethylbernsteinsäure identificirt werden.

Acetylverbindung der *p*-Toliläure,

$$\begin{matrix}(CH_3)_3 \\ C_2H_3O\,.\,O\end{matrix}\!>\!C_2\!<\!\begin{matrix}COOH \\ CO\,.\,NHC_6H_4\,.\,CH_3\end{matrix}.$$

Die soeben beschriebene Acetylverbindung des *p*-Tolils sollte durch Abspaltung der Acetylgruppe in das *p*-Tolil (185°) zurückverwandelt werden und wurde zu diesem Zweck einige Zeit mit alkoholischem Kali auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Eindampfen hinterblieb jedoch ein wasserlöslicher Rückstand; aus der Lösung wurde durch Salzsäure eine Substanz gefällt, die nach mehrfachem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol feine, glänzende Nadeln bildete. Langsam erhitzt schmolz der Körper bei 156—157°, rasch gegen 160°. In Wasser und Ligroïn ist er fast unlöslich, schwer löslich in kaltem Benzol, mässig in Chloroform, leicht in Alkohol, Aether, Aceton, Eisessig und Essigester.

Es war zu vermuthen, dass die Verbindung aus der Acetylverbindung des Tolils durch Abspaltung der Acetylgruppe und Aufspaltung des Tolilringes entstanden war, also die *p*-Tolilsäure $\begin{matrix}(CH_3)_3 \\ OH\end{matrix}\!>\!C_2\!<\!\begin{matrix}COOH \\ CO\,.\,NHC_6H_4\,.\,CH_3\end{matrix}$ darstellte. Eine Stickstoffbestimmung entsprach in der That dieser Formel, denn es wurden 5.21 pCt. Stickstoff, statt 5.26 pCt. gefunden, während die acetylirte Verbindung 4.56 pCt. Stickstoff verlangt.

Als indessen der Körper kurze Zeit über seinen Schmelzpunkt erhitzt wurde, entstand eine Substanz, die in Soda unlöslich war, jedoch nicht, wie erwartet, den Schmelzpunkt des *p*-Tolils, 185°, sondern den seiner Acetylverbindung, 131°, zeigte, und sich auch in jeder anderen Beziehung als identisch mit dieser Verbindung erwies. Somit hatte das alkoholische Kali wider Erwarten aus der Acetylverbindung nicht den Essigsäurerest abgespaltet, sondern nur aufspaltend gewirkt. Die mitgetheilte Stickstoffbestimmung ist offenbar in Folge der geringen angewandten Substanzmenge (0.0948 g) etwas zu hoch ausgefallen.

Die gleiche acetylirte Säure entsteht, wenn man das oben beschriebene Einwirkungsproduct von Acetylchlorid auf die Oxytrimethylbernsteinsäure in Benzol mit *p*-Toluidin versetzt. Es scheidet sich allmählich unter Erwärmung ein weisser Niederschlag aus, der in Soda vollkommen löslich ist und aus verdünntem Alkohol in feinen Nadeln vom Schmp. 156—157° krystallisirt.

Zur weiteren Identificirung wurde auch ein auf diesem Wege gewonnenes Präparat durch Erhitzen in die bei 131° schmelzende Acetylverbindung des *p*-Tolils übergeführt. Die Constitution des bei 67—68° schmelzenden acetylirten Anhydrids ist damit bewiesen.

Versuche, durch längere oder energischere Behandlung mit Alkali aus der acetylirten Säure die Acetylgruppe abzuspalten, blieben erfolglos. Wurde die Verbindung andauernd — bis zu 14 Stunden — mit verdünnter Natronlauge auf dem Wasserbade erwärmt oder einige Zeit damit gekocht, so trat der Geruch nach Toluidin auf, ein Zeichen beginnender Verseifung, im Wesentlichen wurde jedoch die acetylirte Säure unverändert zurückgewonnen.

Bedenkt man, wie leicht im Allgemeinen Acetylgruppen, die an Sauerstoff gebunden sind, durch Alkali abgespaltet werden, so erscheint die Beständigkeit dieses Acetylderivates auffallend. Mangel an Material hat leider verhindert, diese Erscheinung näher zu untersuchen, beispielsweise zu prüfen, ob das acetylirte Anhydrid (67° bis 68°) sich analog verhält, die schwere Verseifbarkeit also durch die Anhäufung von Methylgruppen bedingt wird.

Ob die im Vorstehenden beschriebene Oxytrimethylbernsteinsäure mit der von Tiemann und Semmler erhaltenen Säure, für die vorläufig der Schmelzpunkt zu 141° angegeben wird, identisch ist, wird sich erst beurtheilen lassen, wenn nähere Angaben über jene Säure vorliegen.

Nachschrift.

Auf meine Bitte war Hr. G. Komppa, der sich gleichfalls mit dem Studium der Oxytrimethylbernsteinsäure beschäftigte, so freundlich, ebenfalls die Einwirkung von Alkalien auf das Acetyltolil (131°) zu untersuchen. Hierbei gelang es ihm, im Gegensatz zu mir, ausser der Acetyltolilsäure (157°) auch einen Körper zu erhalten, der aller Wahrscheinlichkeit nach das Tolil (185°) war, d. h. das normale Verseifungsproduct des Acetyltolils.

Da Hr. Komppa so liebenswürdig war, mir einige Zehntel-Gramm seines Acetyltolils zur Verfügung zu stellen, konnte ich auch meinerseits den Versuch wiederholen. Unter Anwendung stärkeren Alkalis als früher — etwa 20procentigen — habe ich wider Erwarten ein Resultat erhalten, das sowohl von Hrn. Komppa's wie von meinen früheren Beobachtungen abweicht.

Als das Acetyltolil mit dieser Lauge aufgekocht wurde, trat nach wenigen Augenblicken fast völlige Lösung ein, dann aber trübte sich die Flüssigkeit und als nach zwei Minuten abgekühlt wurde, schied sich ein fester Körper in glänzenden Blättchen aus, die ohne weitere Reinigung scharf bei 108° schmolzen. Aus siedendem Ligroïn krystallisirte die Verbindung in perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmp. 108—108.5°. Der Körper war in Alkalien und Säuren unlöslich und enthielt Stickstoff.

Aus dem alkalischen Filtrat fällte Salzsäure im Einklang mit meinen früheren Versuchen die oben beschriebene Acetyltolilsäure

(157°). Das Tolil (185°) konnte ich unter den Reactionsproducten nicht auffinden.

Als die Acetyltolilsäure eine Stunde lang mit 20procentiger Natronlauge gekocht worden war, konnte lediglich die bei 108—108.5° schmelzende Substanz isolirt werden. Zu einer näheren Untersuchung dieser Verbindung reichte das Material nicht.

Weiter theilte mir Hr. Komppa mit, dass die Acetyltolilsäure (157°) nach dem Schmelzen und Wiedererstarren im Capillarrohr erst bei etwa 185° schmolz. Ich habe diese Beobachtung bestätigen können, habe aber andererseits mehrfach grössere Mengen der Säure durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt recht glatt in das bei 131° schmelzende Acetyltolil umwandeln können. Wodurch dieser Unterschied bedingt wird, bleibt noch zu ermitteln.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

---

281. O. Emmerling: Untersuchung einer Emaille.

(Eingegangen am 10. Juni.)

Während fast sämmtliche Emaillen, wie sie zum Ueberziehen oder Decoriren von Eisengegenständen dienen, Gemenge von Kieselsäure, Borsäure, Thonerde und Alkalien sind, denen bei den weissen Sorten als färbendes Prinzip Zinnoxyd zugesetzt wird, hatte ich kürzlich Gelegenheit, eine Emaille französischen Ursprungs zu untersuchen, welche sich durch besondere Weisse auszeichnete und deren Zusammensetzung eine ganz auffallende Abweichung von der üblichen zeigte.

Es wurde gefunden:

Kieselsäure	36.69 pCt.
Bleioxyd	52.51 »
Kaliumoxyd	6.33 »
Natriumoxyd	0.60 »
Arsensäure	3.74 »
Spuren von Kobaltoxyd .	—
	99.87 pCt.

Es fehlt hier also sowohl Borsäure wie Zinnoxyd, die weisse Farbe wird durch arsensaures Blei bewirkt. Dass eine solche Emaille, welche durch dünne Säuren bereits stark angegriffen wird, kein empfehlenswerther Ueberzug über eiserne Gebrauchsgegenstände ist, versteht sich von selbst.

Charlottenburg, Privatlaboratorium.

---

282. Roland Scholl und Georg Matthaiopoulos: Zur Kenntniss der α-Halogenketoxime.

(Eingegangen am 1. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Körper, welche Nitrosyl und Chlor an benachbarten Kohlenstoffatomen enthalten, spalten unter geeigneten Bedingungen Nitrosylchlorid oder dessen Bestandtheile ab, indem als Folge des Freiwerdens zweier Kohlenstoffvalenzen eine Alkylendoppelbindung entsteht. So wird z. B. Tetramethyläthylennitrosochlorid durch kochendes Wasser oder durch alkoholisches Kali und Ammoniak in Tetramethyläthylen verwandelt:

$$\begin{matrix}(CH_3)_2C\,.\,NO\\(CH_3)_2\dot{C}\,.\,Cl\end{matrix} = \begin{matrix}(CH_3)_2C\\(CH_3)_2\ddot{C}\end{matrix} + NOCl.$$

Ausgehend von den α-Halogenpseudonitrolen hofften wir auf demselben Wege:

$$-C<\begin{matrix}NO_2\\NO\end{matrix} \rightarrow NOCl + \begin{matrix}-C-NO_2\\\ddot{C}\end{matrix}$$
$$>\dot{C}-Cl \qquad\qquad >$$

zu den noch wenig bekannten Nitroalkylenen der Fettreihe[1]) zu gelangen.

Die Pseudonitrole haben nach der neuerdings wieder in den Vordergrund getretenen[2]) ursprünglichen Auffassung V. Meyer's als Abkömmlinge des Nitronitrosomethans, $\begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}>C<\begin{matrix}NO_2\\NO\end{matrix}$ zu gelten und gerade die Uebereinstimmung in der blauen Farbe der Pseudonitrole mit den Nitrosochloriden ist geeignet, in dieser Anschauung zu bestärken.

Zur Darstellung der bisher unbekannten Halogenpseudonitrole wurde, da die Bereitung der für die V. Meyer'sche Pseudonitrolsynthese nöthigen α-Halogennitroparaffine mit secundärer Nitrogruppe in einfacher Weise wohl kaum durchführbar sein dürfte, der Weg über die α-Halogenketoxime gewählt:

$$.\,C(NOH)\,.\,\dot{C}Cl \rightarrow .\,C<\begin{matrix}NO_2\\NO\end{matrix}\,.\,\dot{C}Cl.$$

Während aus der Reihe der Halogenaldoxime und Halogenglyoxime vereinzelte Vertreter, z. B. Chloraloxim, Butyrchloraloxim, Chlormethylglyoxim u. A. bekannt geworden sind, waren bei allen bisherigen Versuchen, die α-Halogenketoxime darzustellen, statt dieser, nach einem der Osazonbildung aus Ketosen und Phenylhydrazin entsprechenden Vorgang, Glyoxime erhalten worden. So hat, um das älteste Beispiel dieser Art anzuführen, schon im Jahre 1883 Schramm[3])

---

[1]) vgl. Askenasy und V. Meyer, diese Berichte **25**, 1701.

[2]) Behrend und Tryller, Ann. d. Chem. **183**, 212ff.; Scholl und Sandsteiner, diese Berichte **29**, 87; Born, ebend. **29**, 90.

[3]) Diese Berichte **16**, 2183.

im Laboratorium V. Meyer's aus dem ω-Monobromacetophenon einen Körper erhalten, welcher später von Strassmann als Phenylglyoxim erkannt worden ist[1]):

$$\begin{matrix} C_6H_5 . CO \\ \dot{C}H_2Br \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} C_6H_5 . C(NOH) \\ \dot{C}H(NOH). \end{matrix}$$

Auch Hantzsch und Wild[2]) haben vor Kurzem die Meinung ausgesprochen, dass α-Halogenaldehyde und α-Halogenketone bei der Einwirkung von Hydroxylamin ohne nachweisbare Zwischenproducte in Glyoxime übergehen.

Um so bemerkenswerther ist die Thatsache, dass die α-Halogenacetoxime unter geeigneten Bedingungen in vortrefflichen Ausbeuten entstehen und unter gewöhnlichen Umständen ganz beständige Körper sind. Gegen Temperaturerhöhung sind sie freilich sehr empfindlich und selbst im Vacuum nur zum Theile unzersetzt destillirbar. Mit Hydroxylamin geben sie, wie dies nach den Versuchen von Hantzsch und Wild zu erwarten war, leicht in Glyoxime über.

So geringe Schwierigkeiten die Umwandlung der Halogenketone in Halogenketoxime bereitet hat, nachdem die Methode einmal ausgearbeitet war, so unangenehme Erfahrungen haben wir mit der Reindarstellung der nöthigen Halogenketone gemacht. Das Monochloraceton allerdings ist vor Kurzem von Fritsch[3]) nach einem bequemen Verfahren in reiner Form erhalten worden. Monobrom- und Monojodaceton, als nichtdestillirbare Oele beschriebene Körper, hat dagegen bisher Niemand in reinem Zustande in Händen gehabt. Wir haben das Monojodaceton in ganz reiner Form dargestellt und so wenigstens den Weg gewiesen, auf welchem auch das Monobromaceton in einfacher Weise frei von Dibromaceton wird erhalten werden können.

Werden diese Körper in rohem Zustande, also namentlich mit dihalogensubstituirten Ketonen gemengt, zur Reaction gebracht, so erhält man ein Gemisch von Ketoximen, aus welchem die einzelnen Bestandtheile wegen ihrer fast übereinstimmenden Siedepunkte nicht oder nur mit grossen Verlusten abgeschieden werden können.

Die Beständigkeit der den α-Halogenketoximen entsprechenden halogensubstituirten Pseudonitrole ist gering und sinkt vom Chlor- zum Brom- zum Jodkörper, so dass wir das Monojodpropylpseudonitrol überhaupt nicht erhalten konnten.

---

[1]) Diese Berichte **22**, 419. Neuerdings ist es mir mit Hrn. Korten gelungen, auch das ω-Monobromacetophenoxim in einfacher Reaction mit guter Ausbeute als einen Körper von grosser Krystallisationsfähigkeit zu gewinnen. Scholl.

[2]) Ann. d. Chem. **289**, 285 und 292. [3]) Ann. d. Chem. **279**, 313.

Die beabsichtigte Umwandlung der α-Halogenpseudonitrole in Nitroalkylene ist uns bisher nicht geglückt, wohl nur aus äusseren Gründen, da wir noch zu wenig Versuche in dieser Richtung angestellt haben. Diese werden, auch was Darstellung und Eigenschaften der substituirten Oxime anlangt, fortgesetzt. Wir veröffentlichen die Arbeit in diesem unfertigen Zustande nur deshalb, weil wir nicht in der Lage sind, sie gemeinsam fortzusetzen.

Experimentelles.

Monochloracetoxim, $CH_2Cl . C(NOH) . CH_3$.

In 10 g reines nach Fritsch[1]) dargestelltes Monochloraceton wird eine kalt gesättigte Lösung von 7.14 g (= 95 pCt. der theoretisch nöthigen Menge) salzsauren Hydroxylamins, die mit 14 g Krystallsoda versetzt ist, langsam bei 0° eingetragen, wobei sich Kohlendioxyd entwickelt und Chlornatrium abscheidet. Nach 2-stündigem beständigem Schütteln im Scheidetrichter bei gewöhnlicher Temperatur wird die Emulsion ausgeäthert, die ätherische Lösung mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und der Aether verjagt. Das zurückbleibende, unter gewöhnlichem Drucke nicht unzersetzt siedende Oel fractionirt man im Vacuum, wobei es nach einem geringen, aus Monochloraceton bestehenden Vorlaufe in der Hauptmenge bei 71.2° (Bar. 9 mm, Temp. des Bades 94°) übergeht. Dieses in einer Ausbeute von 82 pCt. des angewandten Monochloracetons erhaltene Destillat ist reines Monochloracetoxim.

Analyse: Ber. für C_3H_6NOCl.

Procente: Cl 33.02.

Gef. » » 33.04.

Es bildet ein auch bei langem Stehen wasserhell bleibendes Oel, welches namentlich die Augen so stark angreift, dass das Arbeiten damit höchst unangenehm ist. Sein Siedepunkt verändert sich mit dem Drucke folgendermaassen:

Druck	9 mm	21 mm	45 mm	727 mm
Siedepunkt	71.2°	84.5°	98.0°	171° (unter Zersetzung).

In kleiner Menge bei gewöhnlichem Barometerstande (727 mm) sorgfältig erhitzt, destillirt es unter geringer Zersetzung bei 171° (uncorr.). Wenn man es aber im Oelbad mit aufsteigendem Luftkühler zum Sieden bringt, so tritt allmählich heftige Zersetzung ein, welche, einmal ordentlich eingeleitet, es ohne weitere Wärmezufuhr im Sieden erhält. Unter anfänglicher Bräunung und schliesslicher Schwärzung der Flüssigkeit scheidet sich alsbald Chlorammonium in Krystallen ab (durch Behandeln der Masse mit Wasserdampf leicht rein erhalten) und beim Oeffnen des Gefässchens entweicht Chlor-

[1]) Ann. d. Chem. 279, 213.

wasserstoff, während gleichzeitig der scharfe Geruch des Monochloracetons auftritt.

Selbst unter den angegebenen Bedingungen, also bei einer zur vollständigen Umwandlung des Chloracetons in Chloracetoxim unzureichenden Menge Hydroxylamins bildet sich stets etwas Methylglyoxim, welches im Destillationsrückstande bleibt.

Verwendet man auf 10 g Monochloraceton eine mit 19.5 g Krystallsoda versetzte Lösung von 9.5 g salzsaurem Hydroxylamin (etwa 26 pCt. mehr als die Theorie für die Bildung von Monochloracetoxim verlangt) und verfährt sonst wie bei dem ersten Versuche, so erhält man nach dem Verdunsten des Aethers neben etwas ausgeschiedenem Methylglyoxim ein Oel, aus welchem durch Vacuumdestillation das Monochloracetoxim in einer Ausbeute von 58.3 pCt. der Theorie erhalten werden kann, während der Destillationsrückstand aus unreinem Methylglyoxim besteht.

Werden dagegen auf 10 g Chloraceton 22 g mit 45.2 g Krystallsoda versetzten salzsauren Hydroxylamins (etwa das Dreifache der für Chloracetoxim berechneten Menge) in wässriger Lösung eingetragen, so wird die anfänglich aus zwei Schichten bestehende Flüssigkeit nach einiger Zeit homogen. Da beim Ausschütteln einer kleinen Probe mit Aether eine durch wenig beigemengtes Chloracetoxim klebrige Masse erhalten wurde, haben wir die Flüssigkeit $^1/_4$ Stunde mit Wasserdampf behandelt, dann den Rückstand angesäuert und ausgeäthert. So erhält man schöne Kryställchen in beträchtlicher Menge, welche sich nach dem Umkrystallisiren aus Wasser als reines Methylglyoxim erweisen, für welches Hantzsch und Wild den Schmp. bei 156° fanden[1]).

Analyse: Ber. für $C_3H_6N_2O_2$.

Procente: N 27.41.

Gef. » » 27.39.

Als wir zur Darstellung des Monochloracetoxims käufliches Monochloraceton anwandten, welches nach dreimaligem Fractioniren bei 117.5—119° überging, somit in dieser Form ein reines Präparat darzustellen schien, entstand ein Oel vom constanten Sdp. 76.5° (bei 14 mm), welches aber trotzdem ein Gemisch von Mono- und Dichloracetoxim darstellte. Die mit Präparaten verschiedener Darstellung gemachten Analysen:

Procente: C 31.54, 31,50, H 5.47, 5.41, N 12.61, 12.63, Cl 36.85.

stimmen auf ein Mischungsverhältniss von 77.4 pCt. Mono- und 22.6 pCt. Dichloracetoxim. Die Siedepunkte des Mono- und Dichloracetons liegen nur um 2° auseinander, eine Erscheinung, welche sich

[1]) l. c. S. 2921.

bei den oximirten Körpern wiederzufinden scheint. Weder durch Destillation, noch durch Ausfrieren des schön krystallisirenden Dichloracetoxims, welches wir in kleiner Menge isoliren konnten, war eine weitere Trennung zu erreichen. Auch durch weiteres Behandeln mit Hydroxylamin konnten wir das Dichlorcetoxim aus der Mischung nicht entfernen, ohne gleichzeitig die monochlorirte Verbindung anzugreifen.

Monochlorpropylpseudonitrol, $CH_2Cl \cdot C{<}^{NO_2}_{NO} \cdot CH_3$.

In eine Lösung von 20 g Monochloracetoxim in 400 g gewöhnlichem Aether werden unter Umschütteln langsam 12.8 g flüssigen Stickstofftetroxyds eingetragen und die erhaltene Flüssigkeit zur Vermeidung von Temperaturerhöhung in kaltem Wasser stehen gelassen. Schon nach 20 Minuten hat sie die dunkelblaue Farbe der Pseudonitrollösungen angenommen, bleibt aber zur Vollendung der Umsetzung 3 Stunden stehen. Der Versuch, sie von dem theilweise rückgebildeten Monochloraceton durch Schütteln mit Bisulfitlösung zu befreien, misslang, da hierbei eine von starker Wärmeentwicklung begleitete heftige Zersetzung eintrat. Auch beim Schütteln mit verdünnter Sodalösung wird das Monochlorpropylpseudonitrol zersetzt, weshalb die ätherische Flüssigkeit nur mit Wasser gewaschen und der Aether nach dem Trocknen im Vacuum verdunstet wird. Zurück bleibt ein blaues Oel von unerträglichem Geruche, welches nicht zum Erstarren zu bringen ist und in welchem sich in ganz geringer, zur weiteren Untersuchung nicht hinreichender Menge farblose Krystalle vom Schmp. 167—168° abgeschieden hatten. Bei 0° hält es sich mehrere Stunden lang unverändert, bei gewöhnlicher Temperatur entwickelt es langsam aber beständig Stickstoffoxyde und ist nach 24 Stunden gewöhnlich grün geworden. Bisweilen beginnt aber schon nach kurzem Stehen eine plötzliche, von heftiger Gas- und Wärmeentwicklung begleitete Zersetzung. Bei solchen Eigenschaften war eine weitere Reinigung ausgeschlossen.

Dass der Körper nichts anderes als mit Monochloraceton verunreinigtes Monochlorpropylpseudonitrol sein kann, geht aus seiner Bildungsweise, seinen Eigenschaften und den annähernd stimmenden Analysenzahlen mit Sicherheit hervor.

Analyse: Ber. für $C_3H_5N_2ClO_3$.
Procente: N 18.30, Cl 23.27.
Gef. » » 16.94, » 23.56.

1-Chlor-2-dinitropropan, $CH_2Cl \cdot C(NO_2)_2 \cdot CH_3$.

Aus 20 g Monochloracetoxim erhaltenes Pseudonitrol wurde in 100 g Eisessig gelöst und durch portionenweisen Zusatz einer Lösung von 7 g Chromsäure in Eisessig bei 30—40° oxydirt, wobei mit

weiterem Zusatz von Chromsäure zuweilen bis zu deren völliger Reduction gewartet wurde. Die erhaltene grüne Lösung wurde in Wasser gegossen, mit Natron neutralisirt und ausgeäthert. Der Aether, unter Anwendung eines Hempel'schen Siedeaufsatzes abdestillirt, hinterlässt in sehr geringer Menge das rohe Chlordinitropropan, welches im Vacuum fractionirt eine bei 103—105° (Barom. 15.4 mm, Temp. des Bades 130—140°) siedende Hauptfraction liefert, die bei gewöhnlichem Drucke unter theilweiser Zersetzung bei 200—202° (uncorr.) übergeht. Sie stellt ein gelbliches, für sich und mit Wasserdämpfen leicht flüchtiges Oel von stechendem, aber nicht unangenehmem Geruche dar. Die Chlorbestimmung des für weitere Reinigung in zu geringer Menge verfügbaren Oeles hat folgenden annähernd stimmenden Werth ergeben:

Analyse: Ber. für $C_3H_5N_2ClO_4$.

Procente: Cl 21.09.

Gef. » » 22.09.

Die Umwandlung des Monochlorpropylpseudonitrols in secundäres Nitropropylen ist uns, wie Eingangs erwähnt, noch nicht geglückt. Wir haben unsere Versuche zunächst in der Bromreihe fortgesetzt, in welcher wir, vermuthlich mit krystallisirenden Körpern arbeitend, auf geringere Schwierigkeiten zu stossen hofften.

Monobromaceton.

Das bisher in reiner Form unbekannte Monobromaceton haben wir nach dem von Fritsch für das Monochloraceton angegebenen Verfahren dargestellt. Wir leiteten Brom mittels Luftstromes in eine Woulf'sche Flasche, worin sich Aceton (4 Th.) und Marmor in erbsengrossen Stücken (1 Th.) befanden, unter allmählichem Zufliessenlassen von $2\frac{1}{2}$ Th. Wasser so lange ein, bis der Marmor zum grössten Theile aufgebraucht war. Die Reaction verläuft am glattesten bei 28—31°, wobei das Brom fast augenblicklich in Reaction tritt. Die Flüssigkeit blieb, wenn nöthig unter erneutem Zusatz von etwas Marmor, stehen, bis die Kohlensäureentwicklung aufgehört hatte. Hierauf wurde die obere ölige Schicht abgehoben, die Bromcalciummutterlauge ausgesalzen und die vereinigten, viel unverändertes Aceton enthaltenden, öligen Flüssigkeiten im Vacuum destillirt, weil das Monobromaceton in grösseren Mengen unter gewöhnlichem Druck nicht ganz unzersetzt siedet. Nach dreimaligem Fractioniren erhält man so eine wasserhelle Flüssigkeit vom Sdp. 31.4° unter 8 mm Druck, welche sich bei längerem Stehen gelblich färbt, und deren Dämpfe die Augen heftig zu Thränen reizen. In kleinen Mengen siedet sie unter einem Drucke von 725 mm ohne Zersetzung (mit eingelegter Platinspirale) bei 136.5° (uncorr.). Sie ist fast reines Monobromaceton:

Analyse: Ber. für C_3H_5BrO.

Procente: Br 58.39.

Gef. » » 59.01.

und enthält noch kleine Mengen Dibromaceton, welche durch Destillation nicht entfernt werden können.

Will man sich reines, auch dibromacetonfreies Monobromaceton in grösseren Mengen bereiten, so wird man wohl besser denselben Weg einschlagen, welchen wir weiter unten zur Darstellung reinen Monojodacetons angegeben und dort mit Erfolg beschritten haben: Man geht von dem leicht rein zu erhaltenden Chloraceton aus und lässt darauf Bromkalium in wässrig-methylalkoholischer Lösung längere Zeit (einige Tage) bei gewöhnlicher Temperatur einwirken. Die Ueberzeugung von der grösseren Zweckmässigkeit dieses Verfahrens haben wir leider für unsere Versuche zu spät gewonnen.

Monobromacetoxim, $CH_2Br.C(NOH).CH_3$.

Zu 50 g Monobromaceton trägt man eine mit 50 g Krystallsoda versetzte Lösung von 24 g salzsaurem Hydroxylamin langsam bei 0° ein. Nach anderthalbstündigem Schütteln im Scheidetrichter wird ausgeäthert, der Aether nach dem Trocknen abdestillirt und das zurückbleibende Oel, ein Gemisch von unverändertem Keton mit Monobromacetoxim im Vacuum so lange destillirt, bis die Temperatur des Bades 80° erreicht hat, wodurch das unveränderte Bromaceton übergetrieben wird. Die Destillation muss hier unterbrochen werden, weil das Monobromacetoxim selbst im Vacuum, wenn in grösseren Mengen destillirt, nachdem ein Theil unverändert übergegangen ist, eine plötzliche Zersetzung unter Verkohlung erleidet. Das rückständige Oel wird vielmehr in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz zum Erstarren gebracht, wenn nöthig von noch anhaftenden flüssigen Bestandtheilen durch Absaugen getrennt und wiederholt bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur aus tiefsiedendem Petroläther umkrystallisirt. Schmp. 36.5°.

Analyse: Ber. für C_3H_6NOBr.

Procente: Br 52.63.

Gef. » » 53.06.

Die Ausbeute an rohem festem Monobromacetoxim beträgt etwa 60 pCt. des angewandten Bromacetons. Sie wird aber durch das Umkrystallisiren aus Petroläther, wodurch kleine Mengen von anhaftendem Dibromkörper entfernt werden mussten, stark vermindert.

Das Monobromacetoxim krystallisirt in schönen, weissen Nadeln, welche sich nach mehrtägigem Stehen gelblich färben. Das Arbeiten damit ist für die Augen unerträglich. Ueber freier Flamme bei gewöhnlichem Drucke rasch erhitzt, explodirt es unter Entwicklung brauner Dämpfe und Abscheidung von Ammoniumbromid. Im Vacuum destillirt es in kleinen Mengen unzersetzt bei 82.8° (Barom. 8 mm,

Temperatur des Bades 106°). In grösseren Mengen erfolgt, nachdem etwa die Hälfte übergegangen ist, plötzlich eine heftige Zersetzung unter Gas- und Dampfentwicklung, Abscheidung von Ammoniumbromid und Verkohlung der ganzen Masse, wobei die Temperatur bis auf 100° hinaufsteigt. Beim Uebergiessen mit kalter rauchender Salpetersäure entsteht unter Bromabscheidung ein nach Brompikrin riechendes Oel. Unsere Versuche zur Darstellung des

Monobrompropylpseudonitrols

waren nicht von dem gewünschten Erfolge begleitet. Versetzt man 10 g Monobromacetoxim in 200 g Aether mit 4.5 g Stickstofftetroxyd, so erhält man eine nach 4 stündigem Stehen grün gefärbte Lösung, welche erst nach dem Waschen mit Wasser die schöne Farbe der blauen Pseudonitrollösungen annimmt. Diese geht aber schon nach kurzem Stehen wieder in eine grüne über und kann durch erneutes Waschen mit Wasser wieder hervorgerufen werden. Die neuen Waschwässer zeigen stets stark saure Reaction. Daraus ergiebt sich, dass das Monobrompropylpseudonitrol sich schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Abgabe von Säure-bildenden Stickstoffoxyden zersetzt, welche die blaue Farbe seiner Lösung in eine grüne verwandeln. Verdunstet man den Aether, so hinterbleibt ein smaragdgrünes Oel, welches sich beim Erwärmen im Vacuum unter Entweichen von Stickstoffoxyden gelb färbt. Nach 3 maligem Fractioniren im Vacuum haben wir neben Bromaceton eine bei 84—86° (Barom. 11 mm) siedende Hauptfraction erhalten, welche aber nach den Ergebnissen der Analyse und Molekulargewichtsbestimmung keinen einheitlichen Körper darzustellen scheint. Die annähernde Uebereinstimmung ihres Siedepunktes mit dem des Monobromacetoxims ist eine zufällige Erscheinung, da der neue Körper ganz andere Eigenschaften zeigt. Auch scheint er, wenn einmal durch Fractioniren von gewissen Beimengungen getrennt, selbst unter gewöhnlichem Drucke ohne Zersetzung zu sieden. Seine genaue Untersuchung wird nur bei Darstellung grösserer Mengen und der dadurch ermöglichten Reindarstellung von Erfolg begleitet sein.

Monojodaceton.

Reines Monojodaceton ist unbekannt. Glutz und Fischer[1]) wollen es nach einer kurzen Notiz durch Einwirkung von Jodkalium auf Chloraceton, Clermont und Chautard[2]) durch Behandeln von Aceton mit Jod und Jodsäure, erhalten haben. Erstere beschreiben es als braunes, nicht destillirbares, nach einiger Zeit gallertartig er-

[1]) Jahresber. 1871, 530. [2]) Bull. 43, 614.

starrendes Oel, letztere als syrupdicke Masse, welche nicht gereinigt werden könne. Wir haben den Versuch der zuletzt genannten Herren wiederholt und können ihre Angaben insofern bestätigen, als auch wir das »Jodaceton« nach ihrer Vorschrift in Form einer kohligen, mit Jod durchsetzten Masse erhalten haben, welche eine »Reinigung« völlig ausschloss.

Reines Monojodaceton haben wir folgendermaassen dargestellt. Zu 20 g reinem Monochloraceton wurde eine concentrirte wässrige Lösung von 40 g (Theorie 35.8 g) Jodkalium und hierauf Methylalkohol bis zur homogenen Lösung hinzugegeben. Nach einigen Stunden fängt das Monojodaceton an sich abzuscheiden. Es wird nach 48 Stunden als schweres, braunes Oel von der oberen Flüssigkeitsschicht getrennt, getrocknet und im Vacuum fractionirt. Fast die ganze Menge geht bei 58.4° unter einem Drucke von 11 mm völlig unzersetzt über. Ausbeute nahezu quantitativ.

Analyse: Ber. für C_3H_5JO
Procente: J 68.95.
Gef. » » 69.07.

Monojodaceton ist eine klare, schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit, welche denselben unerträglichen Geruch besitzt, wie die Chlor- und Bromverbindung.

Monojodacetoxim, $CH_2J . C(NOH) . CH_3$.

In 13.3 g Monojodaceton wird eine mit der berechneten Menge Soda versetzte Lösung von 4.8 g (95 pCt. der Theorie) salzsauren Hydroxylamins allmählich eingetragen. Schon nach kurzem Schütteln scheidet sich das Monojodacetoxim in Krystallen aus, welche abgesaugt und aus Petroläther umkrystallisirt, weisse Prismen vom Schmp. 64.5° darstellen, die sich oberflächlich bald gelblich färben.

Beim Behandeln des Monojodacetoxims in Aether mit Stickstofftetroxyd konnte die Entstehung eines Monojodpropylpseudonitrols auch nicht vorübergehend wahrgenommen werden.

Karlsruhe und Zürich, im Mai 1896.

283. Oscar Piloty: Ueber eine Oxydation des Hydroxylamins durch Benzolsulfochlorid.

[Eingegangen aus dem I. chem. Laboratorium der Universität Berlin.]
(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Vor mehreren Jahren hat W. Koenigs[1]) gefunden, dass 2 Mol. Benzolsulfinsäure mit 1 Mol. Natriumnitrit reagiren nach der Gleichung:

$$2\,C_6H_5SO_2H + ON\,.\,ONa = (C_6H_5SO_2)_2N\,.\,ONa + H_2O.$$

Die bei dieser Wechselwirkung entstehende Substanz wurde durch salpetrige Säure oder rauchende Salpetersäure in eine Verbindung übergeführt, welche identisch mit einem schon von Otto und Gruber[2]) aus Benzolsulfinsäure und rauchender Salpetersäure dargestellten Körper war und für welche W. Koenigs die Zusammensetzung $(C_6H_5SO_2)_3NO$ ermittelte. Koenigs wies auf die Analogie der genannten Reactionsproducte mit den von Frémy entdeckten und von Raschig in Bezug auf ihre Constitution aufgeklärten Hydroxylaminsulfonsäuren hin und nannte die Verbindung $(C_6H_5SO_2)_2N\,.\,OH$ Dibenzsulfhydroxamsäure, für den Körper $(C_6H_5SO_2)_3NO$ gab er keinen Namen; aus Bequemlichkeitsgründen möchte ich vorschlagen, denselben Tribenzsulfhydroxylamin zu nennen. Das erste Glied in der Reihe der Benzolsulfonsäurederivate des Hydroxylamins, die Benzsulfhydroxamsäure $C_6H_5SO_2NH\,.\,OH$ fehlte bisher. Es ist mir leicht gelungen dieselbe zu gewinnen durch Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf überschüssiges Hydroxylamin. Benzolsulfochlorid wirkt bei Gegenwart von Alkali weiter substituirend ein auf Benzsulfhydroxamsäure und führt, wenn auch in geringen Ausbeuten und nicht ohne eine gleichlaufende complicirtere Reaction unter Auftreten von Oxyden des Stickstoffs, zur Dibenzsulfhydroxamsäure.

Benzsulfhydroxamsäure ist eine höchst reactionsfähige Substanz und zeigt ein in mehrfacher Beziehung merkwürdiges Verhalten. So entsteht bei der Oxydation mit Eisenchlorid Dibenzsulfhydroxamsäure und salpetrige Säure und zwar trägt dieser Vorgang durchaus nicht den Charakter einer Nebenreaction, vielmehr verläuft dieselbe trotz ihrer Complicirtheit auffallenderweise quantitativ. Rauchende Salpetersäure entwickelt mit Benzsulfhydroxamsäure stürmisch rothe Dämpfe und das Product der Reaction ist Tribenzsulfhydroxylamin $(C_6H_5SO_2)_3NO$, wenn auch nicht in quantitativer Ausbeute sodoch in recht erheblicher Menge.

Ist mittels dieser beiden Reactionen auch ein gewisser Zusammenhang hergestellt zwischen der Benzsulfhydroxamsäure und den beiden Körpern von Koenigs, so ist derselbe doch so eigenthümlicher Art,

[1]) Koenigs diese Berichte 11, 615 und 1590.
[2]) Otto und Gruber Ann. d. Chem. 141, 370.

dass es mir wünschenswerth erscheint, die ganze Reihe dieser Hydroxylaminderivate hinsichtlich ihrer Constitution einer Prüfung zu unterziehen.

Weitaus am interessantesten ist das Verhalten der Benzsulfhydroxamsäure gegen Alkali. Sie wird dadurch nach der Gleichung:

$$2\,C_6H_5SO_2NH\,.\,OH + 2\,KOH = 2\,C_6H_5SO_2K + N_2O_2H_2 + 2\,H_2O$$

gespalten in Benzolsulfinsäure und untersalpetrige Säure. Benzolsulfochlorid hat also, man kann den Vorgang wenigstens ungezwungen so deuten, Hydroxylamin zu untersalpetriger Säure oxydirt, indem das Chlorid selbst zu Benzolsulfinsäure reducirt worden ist. Dieser Vorgang verdient umsomehr Beachtung, als er sich recht glatt abspielt und bis zu 50 pCt. der theoretisch möglichen Menge an untersalpetrigsaurem Silber liefert. Er ist mithin zur Zeit die bei weitem beste Methode für die Darstellung der bisher so schwer zugänglichen untersalpetrigen Säure.

Die eben beschriebene eigenartige Oxydation des Hydroxylamins hat mich veranlasst, die Untersuchung auf monosubstituirte und zwar zunächst auf β-substituirte Hydroxylamine auszudehnen, weil ich erwartete, bei dieser ganz milde und ohne jeden energischen Eingriff verlaufenden Reaction allgemein zu Nitrosoverbindungen der Kohlenwasserstoffe in der fetten wie in der aromatischen Reihe zu gelangen. Diese Erwartung bestätigte sich in ihrer Allgemeinheit bis jetzt nicht. Nur solche Hydroxylaminderivate, bei welchen der Stickstoff an tertiär gebundenen Kohlenstoff gekuppelt ist, liefern ohne weiteres Nitrosoverbindungen. Ist Wasserstoff an dem in Frage stehenden Kohlenstoffatome vorhanden, so giebt derselbe zur Oximbildung Veranlassung. β-Phenylhydroxylamin lieferte glatt und nahezu quantitativ Nitrosobenzol, β-Benzylhydroxylamin ging dagegen bei der analogen Behandlung in Benzaldoxim über.

Benzsulfhydroxamsäure.

Zur Darstellung dieser Substanz bereitet man sich eine Hydroxylaminlösung nach der Vorschrift von Wohl[1]), indem man 130 g Hydroxylaminchlorhydrat in 45 ccm Wasser heiss löst und dazu eine Lösung von 42.5 g Natrium in 600 ccm absolutem Alkohol bevor dieselbe erkaltet ist, in langsamem Strom einfliessen lässt, sodass kein Aufkochen eintritt und nach dem Erkalten vom ausgeschiedenen Chlornatrium filtrirt. Diese Lösung verdünnt man mit weiteren 600 ccm Alkohol und trägt allmählich unter Umschütteln 100 g Benzolsulfochlorid ein, wobei etwas Gasentwicklung und ziemlich starke Erwärmung auftritt. Ohne Rücksicht auf etwa ausgeschiedenes Hydroxylaminchlorhydrat wird auf dem Wasserbad der Alkohol ver-

[1]) Wohl, diese Berichte 26, 730.

jagt. Ausser salzsaurem Salz enthält der Rückstand hauptsächlich benzolsulfonsaures Hydroxylamin und Benzsulfhydroxamsäure. Zur Isolirung der letzteren wird der weisse Krystallbrei dreimal mit je 200 ccm absoluten Aethers durchgerührt und filtrirt. Nach dem Verjagen des Aethers bleibt eine farblose, blättrig-krystallinische Masse zurück, welcher meist ein scharfer Geruch anhaftet. Denselben verdankt die Substanz der geringen Menge einer Verunreinigung, von welcher sie leicht durch Waschen mit Chloroform auf dem Thonteller befreit werden kann. Einmal aus Wasser umkrystallisirt ist die Substanz völlig rein. Die Ausbeute beträgt auf Benzolsulfochlorid bezogen ca. 75 pCt. der Theorie.

Die Säure krystallisirt aus Wasser in dicken dreieckigen Tafeln, deren Ecken abgestumpft sind oder in compacten prismatischen Krystallen mit scharf ausgebildeten Endpyramiden. Beim Stehen der wässrigen Lösung tritt Zersetzung ein unter Entwicklung von salpetriger Säure und Bildung von Dibenzsulfhydroxamsäure, während die trockene Substanz völlig haltbar ist. Leicht löst sie sich in Alkohol, Aether, Essigäther, Aceton, in warmem, schwerer in kaltem Wasser, sehr schwer in Toluol, Benzol, Chloroform etc. Ihr Geruch ist recht schwach und erinnert an denjenigen der aromatischen Mercaptane. Sie schmilzt nicht scharf gegen 126° und zersetzt sich bei wenig höherer Temperatur unter lebhafter Gasentwicklung. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für $C_6H_7SO_3N$.

Proc.: C 41.64, H 4.05, N 8.09, S 18.49.

Gef. » » 42.15, 41.84, » 4.31, 4.35, » 8.11, » 18.4.

Von Salzen der Säure wurden diejenigen des Kaliums und Natriums dargestellt.

Kalisalz. In die concentrirte alkoholische Lösung der Säure wurde etwa die theoretische Menge methylalkoholisches Kali eingetröpfelt unter Umschwenken und mit Eis äusserlich gekühlt. Es fielen alsbald glänzende Blättchen des Kalisalzes, welche aus dünnen rhombischen Täfelchen bestehen. Dieselben entziehen sich der weiteren Reinigung durch ihre Unbeständigkeit gegen warme Lösungsmittel. In warmem Wasser sowohl als Alkohol lösen sie sich unter mehr oder weniger lebhafter Gasentwicklung und fallen beim Abkühlen nicht mehr aus. Eine Metallbestimmung ergab:

Analyse: Ber. f. $C_6H_6SO_3NK$.

Procente: K 18.48.

Gef. » » 18.17.

Beim Erhitzen quillt das Salz plötzlich und stark auf.

Natriumsalz. Die alkoholische Lösung der Säure mit der berechneten Menge Natriumäthylat versetzt liefert einen aus feinen Nädelchen bestehenden weissen Niederschlag des Natriumsalzes. Das-

selbe ist in kaltem Alkohol weit schwerer löslich, verhält sich aber gegen warme Lösungsmittel ebenso wie das Kaliumsalz, und seine Analyse ergab:

Analyse: Ber. f. $C_6H_6SO_3NNa$.
Procente: Na 11.79.
Gef. » » 11,98.

Salze der Schwermetalle wurden nicht erhalten.

Kupfer-, Silber-, Quecksilberoxyd- und Eisenoxydsalze wirkten heftig oxydirend.

Die freie Säure röthet Lackmus schwach. Ammoniak wirkt unter lebhafter Gasentwicklung ein. Aus Alkalicarbonaten, selbst aus den Bicarbonaten, vermag sie die Kohlensäure in der Kälte nicht in Freiheit zu setzen und zeigt den phenolartigen Charakter ihres sauren Hydroxyls, indem das Kalisalz z. B. aus Cadmiumsulfitlösung Cadmiumhydroxyd fällt und die freie Säure regenerirt. Gegen Oxydationsmittel reagirt sie äusserst energisch.

Diacetylverbindung der Benzsulfhydroxamsäure.

Die Säure mit überschüssigem Essigsäureanhydrid kurze Zeit gekocht liefert nach dem Erkalten der Flüssigkeit nahezu quantitativ einen Krystallbrei, bestehend aus Diacetylbenzsulfhydroxamsäure. Derselbe wird mit Ligroïn digerirt, filtrirt, dann aus absolutem Alkohol umkrystallisirt und zeigt dann den Schmelzpunkt 85°. Aus 2 g Säure wurden 2 g Acetylverbindung, d. i. ca. 90 pCt. der Theorie, erhalten. Die Verbindung ist löslich in Aethyl- und Methylalkohol und krystallisirt daraus in langen, dünnen Prismen, garbenförmig gruppirt, mit schrägen Endflächen, unlöslich in Wasser, Ligroïn und schwer löslich in warmem Aether.

Analyse: Ber. f. $C_{10}H_{11}SO_5N$.
Procente: C 46.68, H 4.28, N 5.45.
Gef. » » 46,5, » 4.54, » 5.54.

Verwandlung der Benzsulfhydroxamsäure in Dibenzsulfhydroxamsäure durch Eisenchlorid.

3 g Hydroxamsäure wurden in 5 ccm Alkohol gelöst und dazu solange allmählich Eisenchloridlösung zugesetzt, bis ein reichlicher Ueberschuss an Oxydsalz verhanden war. Aus der schmutzig-olivfarbigen Flüssigkeit, welche stark nach salpetriger Säure roch, wurde mit 80 ccm Wasser ein Oel gefällt, welches bald krystallinisch erstarrte. Aus Methylalkohol schossen kurze, glänzende, durchsichtige Prismen mit scharf ausgebildeten mehrflächigen Spitzen an, welche schon beim Trocknen an der Luft ihre Durchsichtigkeit einbüssten und der Form nach durchaus den Krystallen der von Koenigs erhaltenen Verbindung $CC_6H_5SO_2)_2NOH$ glichen. Die Ausbeute betrug 2.6 g, also ca. 95 pCt.

der Theorie. Auch ihr Schmp. 110° stimmt mit dem dieser Substanz überein. Die Analyse lässt die Identität unzweifelhaft erscheinen:

Analyse: Ber. für $(C_6H_5SO_2)_2NOH$.

Procente: C 46.00, H 3.05, N 4.5.

Gef. » » 46.01, » 3.79, » 4.5.

Dieser eigenthümliche Vorgang verläuft quantitativ, und auch andere Oxydationsmittel, z. B. Chlorkalk oder Jod wirken in ähnlicher Weise. Man kann den Verlauf desselben so denken, wie es folgende Gleichungen ausdrücken:

I. $C_6H_5SO_2NH.OH + O = C_6H_5SO_2N(OH)_2$

II. $C_6H_5SO_2N(OH)_2 = C_6H_5SO_2H + HNO_2$

III. $2\,C_6H_5SO_2 + HNO_2 = (C_6H_5SO_2)_2NOH$

Es ist mir allerdings bisher trotz vieler Bemühungen nicht gelungen, einen Körper von der Formel $C_6H_5SO_2N(OH)_2$ oder $C_6H_5SO_2NO$ zu isoliren, der ein Analogon zu dem dihydroxylaminsulfonsauren Kalium $KSO_3N(OH)_2$ von Raschig wäre. Wohl aber bemerkt man salpetrige Säure und wenn man in alkoholischer Lösung arbeitet auch das Auftreten von Benzolsulfinsäure[1]).

Verwandlung der Benzsulfhydroxamsäure in Tribenzsulfhydroxylamin durch rauchende Salpetersäure.

Behandelt man die Hydroxamsäure mit rother rauchender Salpetersäure in kleinen Antheilen unter Vermeidung allzu starker Erwärmung, bis eben keine weitere Reaction mehr erfolgt, so löst sie sich unter stürmischer Entwicklung rother Dämpfe auf. Aus der Flüssigkeit fällt Wasser ein Oel, welches nach mehrmaligem Waschen bald krystallinisch erstarrt. Aus heissem Alkohol, in welchem die Masse recht schwer löslich ist, krystallisirt die Substanz in denselben Formen, welche dem Tribenzsulfhydroxylamin eigenthümlich sind, in scharf ausgebildeten Prismen, anscheinend des monoklinen Systems, die öfters zu unregelmässig concentrischen Gruppen vereinigt sind. Die Ausbeute ist wechselnd, wie von einer so complicirt verlaufenden Reaction nicht anders erwartet werden kann. Ich erhielt zwischen 30 und 50 pCt. der theoretisch möglichen Menge, immer neben etwas Disäure. Der Schmp. 99° und die Analyse bestätigten die Identität mit dem Tribenzsulfhydroxylamin.

Analyse: Ber. für $(C_6H_5.SO_2)_3NO$.

Procente: N 3.09.

Gef. » » 2.96.

[1]) Bei dieser Gelegenheit möchte ich erwähnen, dass Eisenchlorid mit Benzolsulfinsäure eine orangegelbe Eisenverbindung liefert, die in Wasser unlöslich, nach meinen Analysen ein Fe-Salz der Sulfinsäure ist und sich in verdünnten Säuren nur allmählich löst. Diese Verbindung ist sehr charakteristisch für Benzolsulfinsäure, worauf meines Wissens noch nicht aufmerksam gemacht wurde.

Spaltung der Benzsulfhydroxamsäure durch Alkali.

10 g der Säure wurden mit einer Lösung von 20 g Kalihydrat in 30 ccm Wasser übergossen, wobei unter geringer Erwärmung eine citronengelbe Lösung entstand und schwache Entwicklung von Stickoxydul eintrat. Es wurden noch so lange Stücke festen Kalis zugegeben, bis sich ein aus Blättchen bestehender Krystallbrei von benzolsulfinsaurem Kali abschied. Von diesem Salz wurde filtrirt, das Filtrat mit 500 ccm Wasser verdünnt, die nun farblose Lösung mit Essigsäure genau neutralisirt und dazu so lange Silbernitratlösung gegeben, als der in einer Probe erzeugte Niederschlag noch einen Stich ins Gelbe hatte. Der Niederschlag war citronengelb und von reichlich beigemengtem Silberacetat sehr voluminös; derselbe schnell auf der Pumpe filtrirt und darauf in Wasser suspendirt wurde mit möglichst wenig 5 proc. Salpetersäure so lange behandelt, bis alle gelben Partikelchen in Lösung gegangen waren, endlich wurde aus der filtrirten Flüssigkeit durch genaue Neutralisation mit Ammoniak das Nitrosylsilber wieder gefällt. Durch Decantation mit heissem Wasser und nochmaliges Lösen und Fällen wurde das Silbersalz rein erhalten und die Analyse ergab auf die Formel $Ag_2N_2O_2$ stimmende Zahlen:

Analyse: Ber. für $Ag_2N_2O_2$.

Procente: Ag 78.23, N 10.14.

Gef. » » 77.56, 77.69, » 9.8, 9.9.

Die vorliegende Oxydation des Hydroxylamins, deren zweite Phase die eben beschriebene Spaltung der Benzsulfhydroxamsäure ist, erinnert an die Bildung von untersalpetriger Säure aus Natriumnitrit und Hydroxylaminsulfat, welche von Wislicenus[1]) beobachtet wurde, obwohl dieser Chemiker die von ihm entdeckte Reaction nicht als eine Oxydation, vielmehr als eine Condensation zwischen den beiden Reagenzien betrachtete. Ich möchte nicht unterlassen zu bemerken, dass ich die von mir aus Benzsulfhydroxamsäure abgeschiedene Stickstoffsäure als untersalpetrige Säure bezeichnet habe auf Grund des Aussehens ihres Silbersalzes und der Analyse desselben. Von dem Verhalten des untersalpetrigsauren Silbers gegen Jodalkyle, wie dies Zorn beschrieben hat, zeigt sich das von mir gewonnene Salz abweichend. Da nun bei einem Körper von der Zusammensetzung $H_2N_2O_2$ interessante Isomerien nicht ausgeschlossen sind und hier vielleicht eine solche vorliegt, so habe ich die von mir erhaltene Säure einer eingehenderen Untersuchung unterzogen, über welche ich demnächst berichten werde.

Benzsulfo-β-phenylhydroxylamin.

10 g Phenylhydroxylamin wurden in 35 ccm absoluten Alkohols gelöst und dazu 8 g Benzolsulfochlorid in kleinen Portionen hinzugefügt. Es findet bei jedem Zusatz des Chlorids erneute Erwärmung

statt, welche man gut thut durch Abkühlen zu mässigen. Nachdem alles Chlorid eingetragen ist, lässt man einige Zeit stehen, bis der Geruch des Sulfochlorids verschwunden ist, und fällt alsdann mit 100 ccm Wasser. Es wird dadurch ein fast farbloses Oel niedergeschlagen, das im Kältegemisch sehr bald krystallisirt. Die Masse wird nach dem Trocknen in einem Theil heissen Benzols gelöst und dazu 3 Theile heisses Ligroïn gegeben. Im Anfang fällt ein farbloses Oel, bald aber erstarrt dieses und nach dem völligen Erkalten der Flüssigkeit hat sich die reine Verbindung fast vollständig wieder abgeschieden. Sie erscheint so in quadratisch ausgebildeten Tafeln, welche nach der Mitte zu beilartig verdickt und öfters sternförmig gruppirt sind. Nach dem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure zeigen sie den Schmelzpunkt 121°. Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform sowie in warmem Benzol, schwerlöslich in Ligroïn, Petroläther, unlöslich in Wasser. Die Ausbeute beträgt 95 pCt. der Theorie.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_6H_6SO_2 . C_6H_5 . NOH$.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{12}O_3SN$.

Procente: C 57.83, H 4.42, N 5.6

Gef. » » 57.58, » 4.47, » 5.

In Alkali ist der Körper löslich und wird dadurch schon in der Kälte glatt in Benzolsulfinsäure und Nitrosobenzol gespalten.

5 g Benzsulfo-β-phenylhydroxylamin wurden in der Kälte mit 23 ccm Normalnatronlauge geschüttelt, sofort konnte man das Auftreten eines intensiv blauen Oels von stechendem Geruch bemerken, das alsbald erstarrte zu weissen, auf der Flüssigkeit schwimmenden Krystallen. Dieselben wurden abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und mit einem Dampfstrom destillirt. Es ging ein tief grünblau gefärbtes Oel über, das sich im Kühler condensirte und an den kalten Stellen desselben zu farblosen Tafeln erstarrte. Die Krystallform, die blaugrüne Farbe im geschmolzenen sowohl wie im gelösten Zustand, der Schmelzpunkt 68°, der stechende senfölartige Geruch, die grosse Flüchtigkeit, alle diese Eigenschaften lassen keinen Zweifel an der Identität mit dem von Bamberger genau beschriebenen Nitrosobenzol.

Die Analyse ergab:

Analyse: Ber. für $C_6H_5 . NO$.

Procente: N 13.06.

Gef. » » 13.00.

Die Ausbeute beträgt 90 pCt. der Theorie, die Reaction verläuft also ganz glatt und beinahe quantitativ. Trotzdem bietet diese Darstellungsweise des Nitrosobenzols keine Vortheile vor der von Bamberger ausgearbeiteten Methode.

---

[1]) Diese Berichte **26**, 771.

Benzsulfo-β-benzylhydroxylamin.

2 Mol. β-Benzylhydroxylamin wurden mit 1 Mol. Benzolsulfochlorid genau in derselben Weise behandelt wie dies beim Phenylderivat beschrieben wurde. Das aus der alkoholischen Lösung gefällte Oel erstarrt ebenfalls sehr bald krystallinisch und wird aus Benzol und Ligroïn umkrystallisirt.

Die Verbindung schiesst daraus in sechsseitigen Blättchen von starkem Glanz oder kurzen Prismen mit einem Doma am Ende an. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 92—93°. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Aether, warmem Benzol, schwerlöslich in Ligroïn, Petroläther, unlöslich in Wasser. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Die Analyse ergab, dass der Substanz eine kohlenstoffreiche Verbindung beigesellt ist, von welcher sie durch Trocknen im Vacuum bei 50° nicht befreit werden kann und die constant bleibenden Zahlen bei Präparaten verschiedener Darstellung deuten darauf hin, dass Krystallwasser ähnlich gebundenes Benzol ein integrirender Bestandtheil des Moleküls ist.

Analyse: Berechnet für $2\left(\begin{matrix}C_6H_5SO_2\\C_6H_5CH_2\end{matrix}>NOH\right)C_6H_6$.

Procente: C 63.57, H 5.3, N 4.63.

Gef. » » 63.55, 63,05, » 5.46, 5.36, » 4.83.

In Natronlauge löst sich die Verbindung auf unter Abscheidung eines farblosen in überschüssigem Alkali löslichen Oeles.

1 Molekül des Benzylderivates wurden mit etwas mehr als 2 Molekülen Natronhydrat in wässriger Lösung behandelt. Es trat völlig klare Lösung ein. In diese wurde Kohlensäure eingeleitet. Sehr bald trübte sich die Flüssigkeit und es schieden sich reichlich weisse Krystalle ab, die beim längeren Einleiten ölig wurden. Die abfiltrirten Krystalle waren in Natronlauge völlig löslich; sie wurden aus Benzol umkrystallisirt, zeigten dann den Schmelzpunkt 129° und erwiesen sich dadurch als β-Benzaldoxim. Aus der ätherischen Lösung fällte trockne Salzsäure die charakteristischen Blättchen des β-Benzaldoximchlorhydrats. Der vom β-Oxim befreiten Mutterlauge entzog Aether ein farbloses Oel, das ebenfalls in ätherischer Lösung mit trocknem Salzsäuregas behandelt das β-Benzaldoximchlorhydrat lieferte und aus diesem wurde wiederum das freie β-Oxim vom Schmelzpunkt 129° erhalten. Die Ausbeute an beiden Oximen war nahezu quantitativ.

Versuche, die eben beschriebene Reaction zwischen Benzolsulfochlorid und Hydroxylaminderivaten auf ihre weitere Anwendbarkeit zu prüfen, sind im Gange.

Nachschrift. Die im letzten Heft der Berichte (**29**, 1394) erschienene kurze Notiz von Hrn. Hantzsch, dass er untersalpetrige Säure im festen Zustand erhalten habe, veranlasst mich, schon jetzt

mitzutheilen, dass auch ich aus dem von mir gewonnenen Silbersalz die Säure in festem Zustand abgeschieden habe und dass dieser Umstand die Identität der von mir gewonnenen Silberverbindung mit der aus Natriumnitrit dargestellten noch wahrscheinlicher macht. Die freie Säure stellt bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses Oel dar, das schon beim raschen Eindampfen der ätherischen Lösung im Vacuum über Schwefelsäure theilweise fest wird; in eine Kältemischung gebracht erstarrt dasselbe sofort zu einer weissen, aus Blättchen bestehenden Krystallmasse, die leicht löslich in Aether, sehr schwer löslich in Petroläther ist. Aus Aether wird sie durch Petroläther als Oel gefällt, das in der Kältemischung ebenfalls zu Blättchen erstarrt. Die völlig trockene Säure zersetzt sich sehr bald selbst im evacuirten Exsiccator unter Gasentwicklung und diese Zersetzung steigert sich von selbst zu einer äusserst heftigen Explosion. Diese Eigenschaft hat es mir bei der hier seit Wochen herrschenden hohen Sommertemperatur bisher unmöglich gemacht, die Substanz analytisch zu untersuchen. Die ätherische Lösung liefert mit alkoholischem Ammoniak eine prächtig krystallisirende Ammoniakverbindung, welche ebenfalls so zersetzlich ist, dass sichere analytische Daten bisher nicht erhalten werden konnten.

---

284. C. Willgerodt: Rationelle Darstellungsweisen von Jodverbindungen.

(Eingegangen am 1. Juni.)

Bis vor kurzer Zeit wurden aromatische Jodo-Kohlenwasserstoffe nach den von mir angegebenen Methoden in der Weise aus den Jodosoverbindungen dargestellt, dass letztere für sich oder in Gegenwart von Wasser erhitzt wurden. — Wenngleich bei Anwendung dieser Darstellungsmethoden ein ausgezeichnetes, reines Material erstellt werden kann, so müssen dieselben dennoch als unrationell bezeichnet werden, weil, wenn man sich ihrer bedient, 2 Mol. der Jodosoverbindung 1 Mol. des Jodo-Körpers und somit, wie aus folgender Gleichung:

$$2\,C_6H_5JO + \text{Wärme} = C_6H_5JO_2 + C_6H_5J$$ [1])

zu ersehen ist, nur wenig über 50 % von der angewandten Substanz als Jodoverbindung liefern. — Aus diesem Grunde ist es selbstverständlich schon längst mein Bestreben gewesen, für die Gewinnung der Jodokörper Methoden aufzufinden, bei deren Anwendung grössere Ausbeuten erzielt werden und die es überdies gestatten, nicht nur von den Jodosoverbindungen, sondern auch von den Jodidchloriden und den

[1]) Diese Berichte **26**, 1308.

Jodverbindungen selbst auszugehen. — Den Schlüssel zur Lösung dieses Problems hatte ich längst gefunden; schon im Jahre 1893 veröffentlichte ich in diesen Berichten[1]), dass Jodosoverbindungen durch unterchlorigsaures Natron zu Jodoverbindungen oxydirt werden, und dass die ersteren bei ihrer Darstellung um so mehr durch letztere verunreinigt werden, je länger sie mit den Mutterlaugen, in denen durch die Umsetzung der Jodidchloride mit Natronlauge immer unterchlorigsaures Natron entsteht[2]), vereinigt bleiben. — Diese schon vor Jahren gemachte Entdeckung war es, die mich auf den richtigen Pfad der rationellen Darstellung der Jodoverbindungen führte.

Ehe ich zur Beschreibung der von mir im letzten Jahre ausgeführten Versuche schreite, unterlasse ich es nicht, noch darauf hinzuweisen, dass meine obigen Erfahrungen von Christoph Hartmann und Victor Meyer im Jahre 1894[3]) verwerthet worden sind zur Darstellung der o-Jodobenzoësäure durch Oxydation der »o-Jodosobenzoësäure« mit unterchlorigsaurem Natron.

I. Rationelle Darstellung des Jodobenzols.

a) Jodosobenzol wird als Ausgangsmaterial für die Darstellung des Jodobenzols angewandt.

1. Jodosobenzol wird mit Lösungen von unterchloriger Säure behandelt. Zu diesem Zwecke wird das Jodosobenzol fein gepulvert und darauf mit der wässerigen Lösung der unterchlorigen Säure solange geschüttelt oder umgerührt, bis die Masse weiss geworden ist. — Das Rühren lässt sich in bequemer Weise mit Hülfe eines Rührapparates, dessen Motor eine kleine Turbine ist, ausführen. — Die Lösung der unterchlorigen Säure, die von mir bei diesen und anderen, weiter unten zu erwähnenden Versuchen verwendet wurde, war keine reine, wässerige Lösung; dieselbe wurde dargestellt aus Chlorkalklösung durch Einleitung von Kohlensäure; führt man letztere solange zu bis die Lösung sauer und stark bleichend reagirt, und kein kohlensaurer Kalk mehr ausfällt, dann enthält dieselbe ausser der unterchlorigen Säure Kohlensäure, saures kohlensaures Calcium und Chlorcalcium. Die Umsetzung des Jodosobenzols in Jodobenzol verläuft ziemlich rasch und quantitativ nach folgenden Gleichungen:

$$\alpha)\ C_6H_5JO + HOCl = C_6H_5JO_2 + HCl$$

$$\beta)\ HCl + HOCl = Cl_2 + H_2O$$

$$\gamma)\ 2\,HCl + Ca(CO_3H)_2 = CaCl_2 + 2\,CO_2 + 2\,H_2O.$$

Die eine der vorstehenden Gleichungen macht es nicht unwahrscheinlich, dass auch eine reine wässrige, durch Destillation erhaltene

[1]) Diese Berichte **26**, 1533, oben.
[2]) Diese Berichte **26**, 358, oben. [3]) Diese Berichte **26**, 1600.

chlorige Säure[1]) Jodosoverbindungen in die Dioxyde überführen wird, weil die beim Umsetzungsprocess entstehende Salzsäure durch überschüssige unterchlorige Säure sofort zu Chlor und Wasser oxydirt werden würde. Die auftretende Salzsäure würde aus diesem Grunde die Jodoverbindungen nicht reduciren; das aus ihr erzeugte Chlor greift dieselben aber nicht an.

2. Jodosobenzol wird mit einer wässrigen Chlorkalklösung behandelt.

Schüttelt oder rührt man Jodosobenzol mit einer wässrigen Chlorkalklösung, so geht es nach und nach ebenfalls in Jodobenzol über; ob und wieviel von Jodiniumverbindungen bei dieser Behandlung entstehen, ist nicht von mir festgestellt worden.

3. Jodosobenzol wird mit einer Lösung von unterchlorigsaurem Natron behandelt, die, wenn sie, wie dies geschehen ist, aus Chlorkalk und Soda dargestellt wird, unterchlorigsaures Natron, Natronlauge, Soda und Kochsalz enthält.

Schüttelt man frisch bereitetes, noch feuchtes Jodosobenzol mit obiger Lösung öfters durch und lässt das Gemisch darauf 2 Tage lang stehen, so bildet sich wohl Jodobenzol, aber das Resultat in Bezug auf die Ausbeute an diesem Körper ist nicht zufriedenstellend. Filtrirt man nach genannter Zeit den festen Körper ab, und lässt die Mutterlaugen auf Uhrgläsern eindunsten, dann scheidet sich zunächst nicht Jodobenzol, sondern Diphenyljodiniumchlorid[2]) in langen weissen Prismen oder Nadeln ab, die, wenn sie aus Wasser umkrystallisirt werden, um sie vollständig von der Mutterlauge zu befreien, sehr rein sind und einen Zersetzungspunkt zeigen, der gegen 245° liegt. Mit Jodkalium gab die wässrige Lösung dieser Verbindung das bei 180° schmelzende Jodid; mit Platinchlorid das Doppelsalz $[(C_6H_5)_2JCl]_2PtCl_4$ für das 20.06 pCt. Pt berechnet und beim Analysiren 20,06 pCt. Pt gefunden wurden. — Ob die Entstehung der Base auch hier im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_5JO + C_6H_5JO_2 + NaOH = (C_6H_5)_2JOH + NaJO_3$$

verläuft — wie V. Meyer schon früher erörtert hat[4]) — oder ob in diesem Falle noch das unterchlorigsaure Natron mitwirkt — ist bislang nicht nachgewiesen worden: wäre dies der Fall, so entstände das Chlorid auch nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5JO + C_6H_5JO_2 + NaOCl = (C_6H_5)_2JCl + NaJO_3 + O.$$

---

[1]) Die Oxydation von Jodosoverbindungen mit reiner, wässriger unterchloriger Säure behalte ich mir vor; diese Darstellungsmethode würde vor der obigen angewandten den Vortheil haben, dass man beim Abdampfen der Mutterlaugen das noch in Lösung vorhandene Jodoproduct sofort rein erhalten würde

[2]) Diese Berichte **27**, 505, etc.. [3]) Diese Berichte **27**, 1595.

[4]) Diese Berichte **27**, 504.

Bildet sich die Base mit Hülfe der Natronlauge, so setzt sich dieselbe zum Theil mit dem vorhandenen Kochsalz folgendermaassen weiter um:

$$(C_6H_5)_2JOH + NaCl = (C_6H_5)_2JCl + NaOH;$$

aus diesem Grunde wäre es wohl möglich, dass durch Zusatz von Kochsalz zu der Lösung des unterchlorigsauren Natrons die Ausbeute an Diphenyljodiniumchlorid noch gesteigert werden könnte.

Der Rückstand, von dem die Mutterlaugen abfiltrirt worden waren, bestand noch zum grossen Theil aus Jodosobenzol, was daran zu erkennen war, dass sich derselbe fast gänzlich in kaltem Eisessig auflöste:

b) Phenyljodidchlorid wird als Ausgangsmaterial für die Darstellung des Jodobenzols angewandt.

1. Phenyljodidchlorid wird mit einer aus Chlorkalk und Soda dargestellten unterchlorigsauren Natronlösung behandelt. —

Zu diesem Zwecke hat man das Jodidchlorid fein zu zerreiben und darauf mit jener Lösung zu schütteln oder zu rühren. — Die Umsetzung des Phenyljodidchlorids in Jodobenzol ist quantitativ, sie verläuft nach der Gleichung:

$$2C_6H_5JCl_2 + 2NaOCl + 4NaOH = 2C_6H_5JO_2 + 6NaCl + 2H_2O.$$

5 g Phenyljodidchlorid lieferten 4.06 g Jodobenzol, wovon 3.56 g sofort bei der Darstellung ungelöst zurückblieben und 0.4 g durch Eindampfen der Mutterlauge gewonnen wurden; es wurden somit 81.2 pCt. statt 85.8 pCt. Jodobenzol erhalten; 4.2 pCt. Jodobenzol blieben in den letzten Mutterlaugen stecken; wurden letztere mit rauchender Salzsäure versetzt, so wurde das noch vorhandene Jodobenzol reducirt und in Form von Jodidchlorid abgeschieden. Jodinverbindungen konnten weder in dem ausgeschiedenen Jodobenzol noch in den letzten Mutterlaugen nachgewiesen werden.

2. Wird Phenyljodidchlorid mit einer wässrigen Chlorkalklösung behandelt, so geht es ebenfalls quantitativ, und zwar nach der folgenden Gleichung:

$$2C_6H_5JCl_2 + Ca(OCl)_2 + 2Ca(OH)_2 = 2C_6H_5JO_2 + 3CaCl_2 + 2H_2O$$

in Jodobenzol über. — Die Dauer der Reaction hängt von der Menge der zu verarbeitenden Substanz und von der Art der Bearbeitung ab. Der Schluss der Reaction ist erfolgt, sobald die ursprünglich gelben Massen schneeweiss geworden sind.

Die Mutterlaugen des Jodobenzols enthalten keine Jodiniumverbindung; denn nach der Reduction des überschüssigen unterchlorigsauren Salzes mit Alkohol und Salzsäure erhält man mit Jodkaliumlösung keinen Niederschlag von Diphenyljodiniumjodid.

c) Jodbenzol wird als Ausgangsmaterial für die Darstellung des Jodobenzols angewandt.

1. Um das Jodbenzol in ein und demselben Gefässe in Jodobenzol überzuführen, hat man folgendermaassen zu arbeiten: Man bringe das Jodbenzol in das mit Eis umgebene Rührgefäss und übergiesse es mit Wasser oder Chlorwasser, darauf leite man Chlor in das Wasser und setze den Rührer des Rührwerkes mittels einer Turbine in Bewegung. Schon binnen kurzer Zeit wird das Jodbenzol vollständig chlorirt und befindet sich als feste, vertheilte Masse in dem Rührapparate. Ist die Chlorirung beendet und überdies starkes Chlorwasser erzeugt, so tröpfele man so lange Natronlauge in das durch Eis gekühlte Chlorwasser, bis die Flüssigkeit stark alkalisch reagirt, und leite dann zum Schluss wiederum so lange Chlor in die Lauge ein bis die alkalische Reaction fast verschwindet und einer stark bleichenden Reaction Platz macht. Nun unterbreche man die Einleitung des Chlors und rühre mittels der Turbine das Phenyljodidchlorid mit dem erzeugten unterchlorigsauren Natron so lange bis die gelbe Farbe desselben vollständig in eine weisse übergegangen ist. — Die Processe, die sich während der ganzen Arbeit vollziehen, sind folgende: 1. das Jodbenzol geht über in das Jodidchlorid, 2. es wird unterchlorigsaures Natron gebildet, 3. das Jodidchlorid wird nach folgender Gleichung zu Jodobenzol umgesetzt:

$$C_6H_5JCl_2 + 2NaOCl = C_6H_5JO_2 + 2NaCl + Cl_2.$$

Dass diese Umsetzungsgleichung die richtige sein wird, vermag man daran zu erkennen, dass sich bei der Einwirkung der Lösung auf das Jodidchlorid fortwährend Gas entwickelt; in dem Rührapparat vermag man den Process wegen der raschen Drehung des Rührers und der damit verknüpften Bewegung der Flüssigkeit nicht wahrzunehmen, wohl aber in einem Glase in dem nicht gerührt wird. Mit dem Weisswerden des gelben Jodidchlorides beginnt alsdann gleichzeitig die Gasentwicklung, die schliesslich so stark wird, dass die Gasbläschen die schweren festen Massen bis an die Oberfläche der Flüssigkeit heben.

2. Jodbenzol wird mit einer Lösung von unterchloriger Säure behandelt, die man durch längeres Einleiten von Kohlensäure in eine Chlorkalklösung erhält; schüttelt man mit einer solchen Flüssigkeit das Jodbenzol, so wird es bald gelblichgrün von dem aufgenommenen Chlor gefärbt und geht dann in festes Phenyljodidchlorid über; steht dieses eine Zeit lang mit der unterchlorigen Säure zusammen, so wird es immer weisser und weisser und verwandelt sich binnen einiger Tage in ein so reines Jodobenzol, dass dasselbe, ohne umkrystallisirt zu werden, einen Explosionspunkt von 235° zeigt.

Die Versuche der Oxydation des Jodbenzols mit reiner, destillirter unterchloriger Säure, sowie auch mit Chlorwasser, stehe ich im Begriffe auszuführen.

3. Jodbenzol wird mit einer Lösung von unterbromigsaurem Natron behandelt.

Versetzt man Jodbenzol mit Bromwasser und Brom, so gewahrt man selbst nach tagelanger Bearbeitung des Gemisches keine Einwirkung des Broms auf das Jodid; bearbeitet man aber eine solche mit Eis gekühlte Mischung mit Natronlauge und zwar so, dass noch nicht alles Brom umgesetzt wird, so gewahrt man, dass das Jodbenzol zunächst in eine festweiche und schliesslich in eine vollständig feste Masse beim Schütteln übergeht, die von dem überschüssigen Brom gelbbraun gefärbt ist. Beim Stehen des Gemenges scheiden sich schon nach kurzer Zeit durch das Brom gelbgefärbte Nadeln ab; dieselben wurden abfiltrirt und an der Luft getrocknet; hierbei wurden sie, da das Brom verflog, vollständig weiss und zeigten, ohne umkrystallisirt zu werden — ebenso wie die getrockneten, compacten Massen — den Explosionspunkt 230°. Es ist somit keinem Zweifel unterworfen, dass man aromatische Jodverbindungen, in denen das Jod fest gebunden ist, mit unterbromigsaurem Natron in Jodoverbindungen überzuführen vermag. Sollte sich in diesem Falle nicht erst das intermediäre Product, Phenyljodidbromid, $C_6H_5JBr_2$[1]), bilden, so wäre in dem unterbromigsauren Natron ein Mittel gefunden, mit dem man die Jodverbindungen direct zu Jodoverbindungen oxydiren kann; das Jodobenzol würde sich aus dem Jodbenzol nach folgender Umsetzungsgleichung bilden:

$$C_6H_5J + 2NaOBr = C_6H_5JO_2 + 2NaBr.;$$

ja es wäre alsdann nicht unmöglich, dass man auch die Jodosoverbindungen durch directe Oxydation erhalten könnte, wenn man berechnete Mengen von unterbromigsaurem Natron auf die Jodide zur Einwirkung brächte und die oxydirende Lösung nach und nach zu der organischen Verbindung hinzufliessen liesse. Nach der Theorie würde Jodbenzol demzufolge nach folgender Gleichung in Jodosobenzol übergehen:

$$C_6H_5J + NaOBr = C_6H_5JO + NaBr.$$

II. Rationelle Darstellung des *p*-Chlorjodobenzols.

2.63 g *p*-Chlorphenyljodidchloridpulver lieferten bei der Bearbeitung mit wässriger Chorkalklösung 2.20 g, d. h. 83.65 pCt. *p*-Chlorjodobenzol. Nach der Theorie vermag das *p*-Chorphenyljodidchorid 87.4 pCt. des Dioxydes zu liefern. Der fehlende Rest der Jodoverbindung war in der Mutterlauge enthalten; wurde dieselbe mit rauchender Salzsäure versetzt, so fiel das entsprechende Jodidchlorid aus. — Die Umsetzung des *p*-Chlorphenyljodidchlorides mit Chlorkalklösung zu der Jodoverbindung verläuft somit quantitativ.

[1]) Mit der Darstellung dieses Körpers, der bislang nicht erhalten werden konnte, werde ich mich demnächst wieder befassen.

III. Rationelle Darstellung des *p*-Jodotoluols.

a) *p*-Tolyljodidchlorid wird als Ausgangsmaterial für die Darstellung des *p*-Jodotoluols angewandt.

Bei der Umsetzung von 0.6 g *p*-Tolyljodidchlorid mit Chlorkalklösung wurden 0.50 g, d. h. 83.33 pCt. der Jodoverbindung erhalten. Nach Berechnung sollte die Ausbeute 86.5 pCt. betragen. 3.2 pCt. des Dijodides waren in den Mutterlaugen gelöst geblieben; auch hier schied sich beim Ansäuern derselben mit Salzsäure das Jodidchlorid ab. Da sich in den Mutterlaugen keine Jodiniumverbindung nachweisen liess, so darf man auch hier annehmen, dass das *p*-Tolyljodidchlorid quantitativ in die Jodoverbindung umgewandelt wurde.

b) *p*-Jodtoluol wird als Ausgangsmaterial für die Darstellung der Jodoverbindung angewandt.

Wenn feste Verbindungen wie das *p*-Jodtoluol sehr fein gepulvert werden, dann lassen sie sich ebenfalls mit Chlorwasser in die Jodidchloride überführen; immerhin muss es aber als ein Uebelstand betrachtet werden, dass die Chlorirung nur eine oberflächliche sein wird, wenn die Bearbeitung des festen Materials nicht lange genug fortgesetzt wird. Aus diesem Grunde bin ich auf den Gedanken gekommen, die festen Jodverbindungen in möglichst wenig Eisessig zu lösen und eine solche Lösung langsam und in feinen Tröpfchen in das Chlorwasser des in Thätigkeit versetzten Rührapparats einzutropfen. Nach der Chlorirung, während welcher fortwährend Chlor in das Chlorwasser eingeleitet wird, führt man letzteres durch Zusatz von Natronlauge in unterchlorigsaures Natron über, und lässt den Rührapparat dann weiter so lange functioniren, bis das Dichlorid in das Dioxyd übergegangen ist. In vorstehender Weise ist das *p*-Jodtoluol von mir behandelt worden; es hat sich bei der Operation in der That *p*-Jodotoluol gebildet; die Grösse der Ausbeute des nach dieser Methode gewonnenen Dioxydes ist noch nicht festgestellt worden; dieselbe scheint indessen gering zu sein.

IV. Rationelle Darstellung des β-Jodonaphtalins.

Das β-Jodonaphtalin war bis jetzt noch nicht dargestellt worden, und ich hatte deshalb Gelegenheit, eine meiner neuen Methoden zur Erzeugung desselben anzuwenden, um ihre Brauchbarkeit zu prüfen. Es wurde zu diesem Zwecke das β-Naphtyljodidchlorid durch Chlorirung des β-Jodnaphtalins in Chloroformlösung dargestellt; nach dem Abfiltriren und Auswaschen des gelben Jodidchlorides mit Chloroform, wurde dasselbe durch Aufblasen von Gebläseluft rasch getrocknet, darauf zerrieben und alsdann gegen 8 Stunden im Rührapparat mit

Chlorkalklösung bearbeitet[1]). Während dieser Zeit war die rein gelbe Farbe des Chlorides in eine grau-hellgelbe Farbe, die dem unreinen Dioxyd eigen ist, übergegangen. Das so gewonnene, getrocknete, aber nicht weiter gereinigte Product explodirte bei 190° ohne Knall. Zum Zwecke der Reinigung wurde das Rohproduct des β-Jodonaphtalins mit Wasser ausgekocht und darauf in Eisessig zu lösen gesucht. Die Lösung, die beim ersten Kochen mit Eisessig erhalten wurde, sah dunkel aus, die späteren Lösungen dagegen waren gelb gefärbt; aus ihnen schied sich beim Erkalten das reine β-Jodonaphtalin in Form gelblich gefärbter, unter dem Mikroskop durchsichtiger, sehr kleiner, ovaler, nach beiden Seiten kurz zugespitzter und deshalb nadelförmig erscheinender Blättchen aus. Der Explosionspunkt dieses reinen β-Jodonaphtalins liegt genau bei 200°; die Explosion erfolgt stets mit starkem Knall.

Zwei Titrationen, die mit der reinen Substanz in der Weise ausgeführt wurden, dass dieselbe in eine farblose Eisessig-Jod-Kaliumlösung eingetragen (das Jodkalium werde in sehr wenig Wasser gelöst und dann dem Eisessig einverleibt) und vor dem Hinzutröpfeln der unterschwefligsauren Natronlösung etwas erwärmt wurde, ergaben 11.16 und 11.19 pCt. Sauerstoff; der Sauerstoff des β-Jodonaphtalins berechnet sich auf 11.19 pCt.

Von Lösungsmitteln kann zum Reinigen und Umkrystallisiren des β-Jodonaphtalins nur der Eisessig angewandt werden, und auch in diesem lösen sich nur ganz geringe Mengen davon auf. Alkohol, Wasser und Chloroform vermögen diese Substanz ebenfalls etwas zu lösen; in Aether und Benzol dagegen scheint sie ganz unlöslich zu sein. Reines β-Jodonaphtalin kann mit wässriger Jodkaliumlösung aufgekocht werden, ohne dass eine wahrnehmbare Reaction eintritt[2]), fügt

[1]) Das Ende der Reaction kann hier nicht mit der Leichtigkeit festgestellt werden wie bei der Darstellung des Jodobenzols, weil die Masse nicht vollständig weiss wird, sondern gelblich bleibt; es wäre somit wohl möglich, dass zu lange gerührt wurde.

[2]) Kocht man Jodobenzol eine Zeit lang mit einer wässrigen Jodkaliumlösung, so scheidet sich auf einmal eine feste krystallinische Verbindung aus der kochenden Lösung aus, die den Schmelzpunkt des Diphenyljodiniumjodides zeigt. — Wenngleich nun auch das *p*-Chlorjodobenzol, das *p*-Jodotoluol und das β-Jodonaphtalin weit widerstandsfähiger sind und stundenlang mit wässriger Jodkaliumlösung gekocht werden können, ohne eine wesentliche Umsetzung im obigen Sinne zu erleiden, so muss es dennoch jetzt schon hervorgehoben werden, dass sich an die rationelle Darstellung der Jodoverbindungen eine rationelle Darstellung der rein aromatischen Jodinverbindungen anschliessen wird. Ueber die Versuche, die von mir augenblicklich ausgeführt werden und ausgeführt werden sollen, um Jodoverbindungen in Jodinverbindungen überzuführen, werde ich später berichten.

man aber zu der Jodkaliumlösung Salzsäure, Schwefelsäure oder auch Eisessig hinzu, so wird die Flüssigkeit sofort durch die Ausscheidung von Jod gelb gefärbt.

Die Mutterlaugen vom β-Jodonaphtalin wurden eingedampft und der Rückstand mit Wasser ausgekocht; versetzt man die so erhaltene Lösung mit rauchender Salzsäure, so wird sie intensiv gelb gefärbt; bald darauf aber lichtet sich die Farbe und es scheiden sich hellgelbe Nadeln aus der Lösung ab, welche die β-Jodidchlorid-*o*-phtalsäure repräsentiren; kocht man diese Jodidchloridsäure mit Alkohol und rauchender Salzsäure, so entsteht ein öliger Aethylester; verseift man diesen mit wässriger Natronlauge, so vermag man mit Salzsäure die Edinger'sche β-Jod-*o*-phtalsäure frei zu machen, die, mit Aether ausgeschüttelt und aus Aether umkrystallisirt, den Schmp. 182—183° zeigte (siehe Journ. f. prakt. Chem. 1896, Bd. 53, S. 386). Durch vorstehende Untersuchungen ist die interessante Thatsache bewiesen, dass das β-Jodonaphtalin durch Oxydation mit Chlorkalklösung in die β-Jodo-*o*-phtalsäure übergeht.

Freiburg i. B., den 29. Mai 1896.

---

285. Richard Willstätter: Zur Kenntniss von Tropinon und Nortropinon.

(Dritte Abhandlung über »Ketone der Tropingruppe«.)

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Kgl. Akademie d. Wissenschaften zu München.]

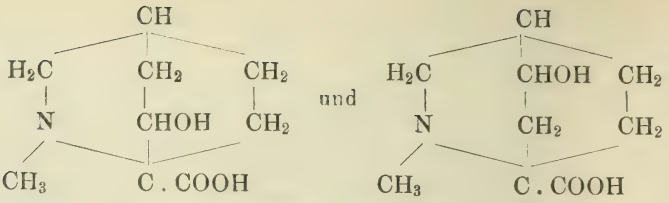
(Eingegangen am 30. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Tropinoncyanhydrin.

Zwischen den basischen Spaltungsproducten des Cocaïns und Atropins besteht bekanntlich ein enger Zusammenhang, dessen Kenntniss durch die Untersuchungen von A. Einhorn[1]) und von C. Liebermann[2]) erschlossen wurde. Das Ecgonin unterscheidet sich nämlich vom Tropin in seiner empirischen Zusammensetzung durch das Plus einer Carboxylgruppe und ist derart analog dem Tropin constituirt, dass es als dessen Carbonsäure bezeichnet werden konnte, entsprechend einer der folgenden Constitutionsformeln, welche A. Einhorn und Y. Tahara[3]), auf Merling's Anschauungen fussend, vorgeschlagen haben:

---

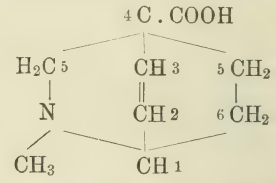
[1]) Diese Berichte 23, 1388. [2]) Diese Berichte 23, 2518 und 24, 606.
[3]) Diese Berichte 26, 324.



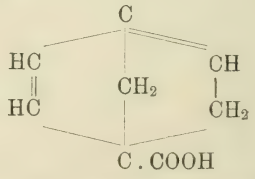
Wenn es auch noch nicht möglich war, über den Ort des Carboxyls [1]) und des Hydroxyls im Ecgonin entscheidende Aufklärung zu gewinnen, so lehrt doch das gesammte Verhalten des Cocaïnspaltungsproducts soviel mit Sicherheit, dass Hydroxyl und Carboxyl nicht an das nämliche Kohlenstoffatom gebunden sind.

Während nun ein synthetischer Uebergang vom Tropin zum Ecgonin heute noch unerreichbar ist, gelingt es, ein Isomeres des Ecgonins mit der α-Stellung des Hydroxyls zur Carboxyls — ich möchte diese Verbindung als »α-Ecgonin« bezeichnen — aus dem unlängst entdeckten [2]) Oxydationsproduct des Tropins, dem Tropinon, auf dem Wege der Blausäureanlagerung darzustellen. Obwohl ich

[1]) Bei dieser Gelegenheit möchte ich bemerken, dass sich für das Carboxyl in Ecgonin und Anhydroecgonin ebenso gut die Stellung Pip. 4



wie Pip. 1 annehmen lässt. Einhorn und Tahara hatten ihre Formel aus der Ueberführung von Anhydroecgonin in *p*-Toluylsäure gefolgert; da aber die Untersuchung von Einhorn und Willstätter über die *p*-Methylendihydrobenzoësäure (Ann. d. Chem. **280**, 96) zur Annahme einer brückenartig gebundenen Methylengruppe in diesem Zwischenproduct der Umwandlung in *p*-Toluylsäure geführt hat, so verliert jene Reaction ihre Beweiskraft. Denn ob nun Ecgonin und Anhydroecgonin die Carboxylgruppe in Pip. 1 oder in Pip. 4 enthalten, jedenfalls kann daraus eine *p*-Methylendihydrobenzoësäure von der Formel

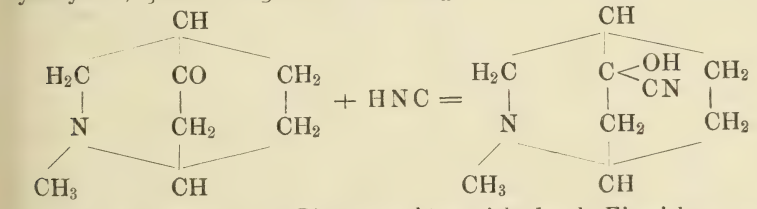


entstehen und diese lässt sich weiterhin in die Toluylsäure der Parareihe überführen.

[2]) R. Willstätter, diese Berichte **29**, 393; G. Ciamician und P. Silber, diese Berichte **29**, 490.

das Ziel meiner zum Aufbau eines Cocaïnisomeren unternommenen Arbeit noch nicht erreicht habe, sei es mir erlaubt, über den ersten Schritt, die Anlagerung von Blausäure an Tropinon, zu berichten, um mir das Gebiet für die Fortsetzung der Versuche zu sichern. Veranlassung hierzu bietet mir ein Referat[1]) über »Eucaïn«, woraus ich ersehe, dass auf dem gleichen Wege, den ich beim Tropinon eingeschlagen habe, ein Cocaïnanalogon aus Triacetonamin in der Chem. Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) synthetisirt worden ist.

Entsprechend seinem Charakter als Amidoketon ist das Tropinon im Stande, Cyanwasserstoff zu addiren unter Bildung von Tropinoncyanhydrin, gemäss folgender Gleichung:



Die Anlagerung von Blausäure lässt sich durch Einwirkung concentrirter Blausäure auf das Keton ausführen, vortheilhafter indessen durch Behandeln eines Tropinonsalzes mit Cyankalium.

Zur concentrirten wässrigen Lösung von Tropinonchlorhydrat lässt man die berechnete Gewichtsmenge Cyankalium, ebenfalls in concentrirter wässriger Lösung, unter Kühlung und Umrühren eintropfen. Sofort zeigt die Flüssigkeit stark alkalische Reaction und es scheidet sich das Nitril krystallinisch aus, so dass die Masse rasch zu einem dichten Brei erstarrt. Nach kurzem Stehen wird das Reactionsproduct abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und im Vacuum getrocknet.

Das Tropinoncyanhydrin ist in reinem Zustand völlig geruchlos, wird aber bei längerer Berührung mit feuchter Luft wieder in Blausäure und Tropinon zerlegt. In kaltem Wasser ist es sehr schwer, aber mit stark alkalischer Reaction, löslich, beim Erwärmen mit Wasser wird es rasch zersetzt. In Alkohol ist das Cyanhydrin schwer löslich, in Aether fast unlöslich, in Benzol in der Kälte unlöslich, in der Wärme sehr schwer löslich. Aus Essigäther, worin es kalt fast unlöslich, beim Kochen ziemlich schwer löslich ist, lässt es sich ausgezeichnet umkrystallisiren und wird in langen, farblosen, glänzenden Prismen erhalten, welche scharf bei 145° schmelzen unter Zerfall in Tropinon und Cyanwasserstoff.

Analyse: Ber. für $C_9H_{14}N_2O$.

Procente: C 65.06, H 8.43, N 16.87.

Gef. » » 64.66, 64.87, » 8.41, 8.48, » 17.04.

Durch Verseifen mit concentrirter Salzsäure lässt sich das Nitril in die zugehörige Carbonsäure überführen; es sei hier nur erwähnt,

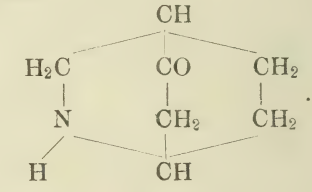
[1]) Chemiker-Zeitung, Köthen 1896. Repertorium S. 145.

dass das so entstehende α-Ecgonin ein ungemein hygroskopischer Körper von neutraler Reaction ist, der sich in Wasser äusserst leicht, in Alkohol leicht, in Aether gar nicht löst.

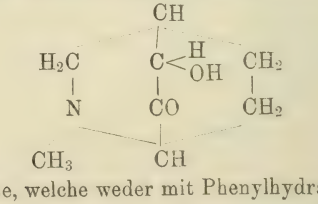
Ueber Nortropinon.

Die Reaction der gemässigten Oxydation durch Chromsäure, mittels deren Tropin in das entsprechende Keton, Tropinon, übergeführt werden konnte, habe ich bei anderen Alkoholbasen der Tropinreihe anzuwenden versucht. Während es mir bisher nicht gelungen ist, das Hyoscinspaltungsproduct Scopolin[1]) (nach E. Schmidt oder »Oscin« nach O. Hesse) von der Zusammensetzung $C_8H_{13}NO_2$ nach dieser Methode in eine um zwei Wasserstoffatome ärmere Verbindung zu verwandeln, hat sich das Tropigenin ($C_7H_{13}NO$), welches G. Merling[2]) in seiner ersten umfassenden Arbeit »Ueber Tropin« durch vorsichtige Oxydation des Tropins mittels Kaliumpermanganat dargestellt hat, glatt in das entsprechende Amidoketon ($C_7H_{11}NO$) überführen lassen, für welches ich die Bezeichnung »Nortropinon« vorschlagen möchte.

Merling hat den Nachweis geführt, dass das Tropigenin eine secundäre Base ist, bei deren Bildung aus Tropin die an den Stickstoff gebundene Methylgruppe durch ein Wasserstoffatom Ersatz gefunden hat; folgerichtig ist für die aus Tropigenin erhaltene, um zwei Wasserstoffatome ärmere Base Nortropinon eine der Tropinonformel analoge Constitution anzunehmen:



[1]) Einem Sonderabdruck aus der Apotheker-Zeitung 1896, No. 31, welchen ich der Güte des Hrn. Prof. Dr. E. Schmidt verdanke, entnehme ich, dass derselbe die weitere Bearbeitung des Scopolins sich reservirt. Ich unterlasse nun natürlich die Veröffentlichung einiger Resultate über Scopolin, welche mit einem Theil der von Hrn. Prof. Schmidt l. c. auszugsweise angeführten congruiren und möchte mir nur die Bemerkung erlauben, dass die von Hrn. Schmidt für Scopolin aufgestellte Constitutionsformel:



dem Verhalten der Base, welche weder mit Phenylhydrazin noch mit Hydroxylamin reagire, noch durch Chromsäure in Tropinsäure übergeführt werde, wohl nicht genügend Rechnung tragen dürfte.

[2]) Ann. d. Chem. **216**, 340.

Seiner Zusammensetzung gemäss steht das Nortropinon in noch engerer Beziehung zum Triacetonamin als das Tropinon selbst; die entsprechende Verbindung der Granataningruppe, welche nach den Forschungen von G. Ciamician und P. Silber[1]) der Tropinreihe kernhomolog ist, haben wir noch nicht kennen gelernt.

Bei der Wahl des Tropigenins, welches nach Merling's Methode sehr schwer in grösserer Menge zu erhalten ist, zum Ausgangsmaterial für meine Untersuchung waren mehrere Gesichtspunkte maassgebend. Das aus Tropigenin entstehende Nortropinon enthält eine Imidogruppe und wird sich daher durch Alkylirung bezw. durch Acylirung in eine Reihe homologer Ketone der Tropingruppe überführen lassen. Das Nortropinon selbst, sowie die daraus zu gewinnenden Amidoketone werden beim Studium der Reduction Gelegenheit bieten, die Stereoisomerie zwischen Tropin und ψ-Tropin[2]), welche sich bei der Reduction von Tropinon ergeben hat, in einer Reihe analoger Fälle eingehender zu untersuchen. Auch mag es Interesse bieten, durch weitere Oxydation von Nortropinon mit Hülfe von Chromsäure eine entmethylirte Tropinsäure zu gewinnen, welche ich bereits direct aus Tropinsäure durch gelinde Permanganatoxydation dargestellt habe, ohne sie indessen bis jetzt in krystallisirter Form zu erhalten.

Darstellung von Tropigenin.

Um das Tropigenin in der für die beabsichtigten Versuche benöthigten Quantität zu gewinnen, habe ich mich bemüht, die Darstellungsweise, welche wir Merling verdanken, in einigen Punkten zu verbessern. Unter Verwerthung der Erfahrungen, welche Ciamician und Silber[3]) bei der Oxydation von *n*-Methylgranatolin zu Granatolin gemacht haben, war es möglich, die Isolirung der Base zu vereinfachen und die Ausbeute zu erhöhen. Es hat sich nämlich gezeigt, dass Tropigenin aus mit Alkali gesättigter Lösung mit Aether, wenn auch schwierig, so doch vollständig extrahirt werden kann und dass es auf Grund der Schwerlöslichkeit in Aether von unverändertem Tropin befreit und durch Ueberführung in sein Carbamat völlig rein gewonnen werden kann.

Zur Lösung von 10 g Tropin und 5 g Aetzkali in einem Liter Wasser lässt man die Lösung von 22.5 g Kaliumpermanganat

[1]) Diese Berichte 29, 481.

[2]) Einer liebenswürdigen Privatmittheilung von Hrn. Prof. Dr. C. Liebermann entnehme ich, dass derselbe schon seit längerer Zeit von dem nämlichen Gedanken geleitet, wie er in meiner Mittheilung »Ueber ψ-Tropin« Ausdruck gefunden hat, bemüht war, Tropin in ψ-Tropin überzuführen. Hrn. Prof. Liebermann haben sich bei diesen Versuchen Anzeichen der Bildung von ψ-Tropin bei der Einwirkung wässrigen Alkalis auf Tropin ergeben.

[3]) Diese Berichte 27, 2855.

in einem Liter Wasser langsam unter beständigem Rühren mittels Turbine eintropfen, wobei die Temperatur dauernd unter 0° gehalten wird. Zehn solcher Portionen werden vereinigt, vom Braunstein filtrirt, mit Salzsäure angesäuert und eingedampft. Der Rückstand wird mit Alkohol ausgezogen, die alkoholische Lösung ebenfalls eingedunstet, das zurückbleibende Chlorhydrat mit möglichst wenig Wasser aufgenommen und die Lösung im Scheidetrichter allmählich mit viel mehr Stangenkali versetzt, als sie zu lösen vermag. Alsdann extrahirt man 30—40 mal mit je einem Liter Aether, dampft die ätherische Lösung auf ca. 200 ccm ein und lässt dieselbe dann einige Stunden bei 0° stehen. Das Tropigenin ist nunmehr zum grössten Theil als farblose Krystallmasse ausgeschieden, während unverändertes Tropin und syrupöse Nebenproducte der Oxydation im Aether gelöst bleiben. Das Tropigenin wird abgesaugt und mit wasserfreiem Aether gewaschen. Dann wird dasselbe aus alkoholisch-ätherischer Lösung durch Einleiten von trockener Kohlensäure vollständig und rein in Form eines gut krystallisirenden, blendendweissen Carbamates ausgefällt. Das Carbamat löst man nun wiederum in heissem Alkohol und scheidet es aus der erkalteten, mit Aether versetzten Lösung nochmals mittels Kohlensäure ab. Ausbeute: 60 g Kohlensäureverbindung des Tropigenins aus 100 g Tropin.

Die Reinheit des bei 166° unter Kohlendioxydentwickelung schmelzenden Carbamates wurde durch Kontrollanalysen bestätigt:

Analyse: Ber. für $(C_7H_{13}NO)_2CO_2$.
Procente: C 60.40, H 8.72.
Gef. » » 60.21, 60.17, » 9.01, 8.94.

Der von Merling gegebenen Charakteristik des Tropigenins möchte ich nur die Beschreibung eines Derivates anfügen, welches infolge seiner eigenartigen Löslichkeitsverhältnisse zur Erkennung besonders geeignet ist.

n-Benzoyltropigenin, $C_7H_{12}ON.COC_6H_5$.

Tropigenincarbamat wird nach Schotten's Methode in der theoretisch erforderlichen Menge zehnprocentiger Natronlauge gelöst und mit der für die Monobenzoylirung berechneten Quantität Benzoylchlorid tropfenweise versetzt. Die ätherische Lösung des ölig ausgeschiedenen Reactionsproductes schüttelt man zur Befreiung von Benzoësäure und unveränderter Base successive mit Natronlauge und Schwefelsäure aus; beim Eindampfen erhält man in beinahe quantitativer Ausbeute das sofort krystallinisch erstarrende Benzoylderivat.

Auffälligerweise ist das *n*-Benzoyltropigenin in kaltem und in heissem Wasser viel leichter löslich als in warmem; die kalt gesättigte wässrige Lösung trübt sich daher bei gelindem Erwärmen stark infolge öliger Ausscheidung und wird bei weiterem Erhitzen wieder

völlig klar; das Löslichkeitsminimum dürfte zwischen 50 und 60° liegen. Bei langsamem Eindunsten der wässrigen Lösung scheidet sich der Körper schön krystallisirt aus. In Alkohol, ferner in warmem Benzol und Aceton ist das Benzoyltropigenin äusserst leicht löslich, durch Zusatz von Ligroïn wird es aus diesen Lösungen in milchweissen Krystallwärzchen ausgeschieden, welche aus feinen Prismen bestehen, Schmp. 125°. Die wässrige Lösung des Benzoylderivates reagirt neutral.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{17}NO_2$.

Procente: C 72.73, H 7.36.

Gef. » » 73.14, » 7.26.

Nortropinon, $C_7H_{11}NO$.

Die Ueberführung von Tropigenin in das entsprechende Keton geschah nach dem in meiner Mittheilung »Ueber das Tropinon« beschriebenen Verfahren[1]). 20 g Carbamat wurden mit 9 g Chromsäure oxydirt, die Temperatur wurde während des Verlaufs der Reaction allmählich von 55° auf 65° gesteigert. Das Keton lässt sich mit Aether viel leichter als Tropigenin, aber schwerer als Tropinon extrahiren; die angegebene Portion habe ich durch 10—12 maliges Ausschütteln der viel freies Alkali enthaltenden Lösung mit je 1 L. Aether in annähernd theoretischer Ausbeute und reinem Zustande isolirt und für jede weitere Verwendung als Carbamat abgeschieden durch Einleiten von trockener Kohlensäure in die mit Kali getrocknete, concentrirte ätherische Lösung.

Das aus dem Carbamat wieder mit Alkali in Freiheit gesetzte und durch Ausäthern isolirte Nortropinon ist ein langsam krystallisirendes, basisch (ähnlich wie Triacetonamin und Tropinon) riechendes Oel, welches äusserst begierig Feuchtigkeit und Kohlensäure anzieht und an der Luft rasch zerfliesst. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck erleidet es völlige Zersetzung unter Ammoniakabspaltung. In Wasser, Alkohol und Benzol ist das Nortropinon spielend leicht, auch in Aether leicht, in Ligroïn sehr schwer löslich. Aus kalter Benzollösung lässt es sich durch vorsichtigen Zusatz von Ligroïn in langen, dünnen farblosen Nadeln und Blättchen krystallisirt erhalten; der leider nicht scharf zu bestimmende Schmelzpunkt wurde bei 69—70° gefunden.

Analyse: Ber. für $C_7H_{11}NO$.

Procente: C 67.20, H 8.80, N 11.20.

Gef. » » 66.88, 66.95, » 8.61, 8.88, » 11.46.

(Ber. für $C_7H_{13}NO$, Tropigenin, Procente: C 66.14, H 10.24, N 11.02.)

Das Nortropinon zeigt grosse Aehnlichkeit mit Tropinon; es ist eine starke Base, bildet mit Chlorwasserstoff Nebel und fällt aus den

[1]) Diese Berichte 29, 396.

Lösungen vieler Metallsalze die Oxydhydrate aus; aus seiner, freies Aetzkali enthaltenden concentrirten Lösung verflüchtigt es sich mit Wasserdampf. Mit Phosphormolybdänsäure giebt das Amidoketon eine hell-grünlichgelbe, flockige Fällung, mit Phenylhydrazin ein öliges Phenylhydrazon.

Aus Silbernitratlösung fällt Nortropinon das Oxyd aus, welches beim Kochen nicht sehr energisch reducirt wird, viel stärker auf Zusatz von Ammoniak und Natronlauge.

In verdünnter schwefelsaurer Lösung ist die Base momentan gegen Permanganat beständig, indessen nicht in dem Maasse wie Tropinon. (1 dg Carbamat in 2 g sehr verd. H_2SO_4 blieb 4 Minuten gegen 1 Tropfen Permanganatlösung beständig.)

Salze von Nortropinon.

Das Carbamat, ein schneeweisses, hygroskopisches Krystallmehl, ist in Wasser sehr leicht (mit stark alkalischer Reaction), in kaltem Alkohol schwer löslich, in Aether unlöslich. Von siedendem Alkohol wird es sehr leicht gelöst, indessen unter Zerlegung, denn beim Abkühlen krystallisirt das Carbamat nicht wieder aus, auch nicht auf Zusatz von Aether, dagegen sofort beim Einleiten von Kohlendioxyd. Schmp. 110—111° (unter CO_2-Entbindung.)

Analyse: Ber. für $(C_7H_{11}NO)_2CO_2$.

Procente: C 61.22, H 7.48.

Gef. » » 60.97, » 7.78.

Das Chlorhydrat ist in Wasser und heissem Alkohol spielend leicht, in kaltem Alkohol schwer löslich, in Aether unlöslich; durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man es in Büscheln feiner seidenglänzender Nadeln, die beim Aufbewahren im Exsiccator ihren Glanz verlieren. Es ist äusserst hygroskopisch; beim Erhitzen bräunt sich das Chlorhydrat allmählich und schmilzt bei 201° unter Zersetzung.

Analyse: Ber. für $C_7H_{11}NOHCl$.

Procente: Cl 21.98.

Gef. » » 21.66.

Mit Quecksilberchlorid giebt die Lösung des Chlorhydrats keinen Niederschlag; bei längerem Stehen krystallisirt das Quecksilberdoppelsalz in compacten Kryställchen aus.

Mit Jodjodkaliumlösung giebt das Nortropinonchlorhydrat sofort einen krystallinischen, metallglänzenden Niederschlag von graubrauner Farbe.

Das platinchlorwasserstoffsaure Nortropinon scheidet sich beim Versetzen der Chlorhydratlösung mit Platinchlorid momentan als Brei matt orangegelber, flacher Spiesse aus; aus heissem Wasser, worin es leicht löslich ist, krystallisirt das Platindoppelsalz in Aggregaten durchsichtiger, glänzender, orangerother, krystallwasserfreier

Prismen, welche sich beim Erhitzen über 200° allmählich zersetzen. In Alkohol ist das Salz auch in der Wärme unlöslich.

Analyse: Ber. für $(C_7H_{11}NO.HCl)_2PtCl_4$.

Procente: Pt 29.55.

Gef. » » I. 29.35, II. 29.53.

Das Golddoppelsalz erhält man auf Zusatz von Goldchlorid zur warmen verdünnten Lösung von Nortropinonchlorhydrat in stark glänzenden, goldgelben, dünnen Blättchen, welche bei 168° unter Zersetzung schmelzen. Beim Kochen mit Wasser erleidet das Goldsalz leicht Zersetzung; aus Alkohol, worin es in der Wärme sehr leicht löslich ist, krystallisirt es in feinen Prismen.

Analyse: Berechnet für $(C_7H_{11}NO.HCl)AuCl_3$.

Procente: Au 42.37.

Gef. » » I. 42.31, II. 42.33.

Das Pikrat ist in heissem Wasser sehr leicht, in kaltem ziemlich schwer, in siedendem Alkohol leicht, in kaltem sehr schwer löslich; es krystallisirt in hellgelben, feinen Prismen vom Schmp. 159—160°.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{14}N_4O_8$.

Procente: N 15.82.

Gef. » » 16.10.

Nitrosonortropinon $C_7H_{10}ON.NO$.

Die Nitrosoverbindung erhält man bei der Einwirkung von Natriumnitrit auf das Chlorhydrat in concentrirter, wässriger Lösung unter gelindem Erwärmen als ölige Ausscheidung, welche bald zu Nadeln von gelblicher Farbe erstarrt; zur Reinigung wird es aus Wasser umkrystallisirt, worin es in der Wärme sehr leicht, kalt schwerer löslich ist. In heissem Alkohol ist das Nitrosamin spielend leicht, in kaltem etwas schwerer löslich, in Chloroform und Benzol ziemlich leicht, weniger leicht in Aether. Beim Erwärmen mit Natronlauge zersetzt es sich augenblicklich unter Stickstoffentwicklung, die Liebermann'sche Reaction zeigt es schwach. Es schmilzt unscharf bei 127°.

Analyse: Ber. für $C_7H_{10}N_2O_2$.

Procente: C 54.55, H 6.49, N 18.18.

Gef. » » 54.09, » 6.51, » 18.42.

Nortropinonoxim, $C_7H_{11}N.NOH$.

Zur Darstellung des Oxims wurde 1.5 g Carbamat in die Lösung von 3.5 g Aetzkali in 7 g Wasser eingetragen; die in Nädelchen sich ausscheidende Base ging auf Zusatz von 1.5 g salzsaurem Hydroxylamin in 2.5 g Wasser alsbald wieder in Lösung. Nach mehrtägigem Stehen wurde das Oxim aus der mit kohlensaurem Kali gesättigten Lösung durch wiederholtes Ausschütteln mit viel Chloroform isolirt

und beim Abdampfen der Chloroformlösung als farblose krystallinische Masse in theoretischer Menge erhalten.

Das Oxim ist in Wasser in der Hitze äusserst leicht, in der Kälte etwas schwer löslich; es krystallisirt daraus in mikroskopisch kleinen, dünnen, sehr scharf begrenzten, vierseitigen Blättchen von Rhombenform mit gerundeten Seiten. Für die Analyse wurde das Oxim aus Alkohol umkrystallisirt, worin es warm recht leicht, kalt mässig löslich ist; in Aether löst es sich sehr schwer, in Benzol, Essigäther und Aceton in der Kälte sehr schwer, in der Wärme ein wenig leichter. Schmp. 181—182°.

Analyse: Ber. für $C_7H_{12}N_2O$.

Procente: C 60.00, H 8.57.

Gef. » » 60.06, » 8.56.

Mit Silbernitrat giebt das Oxim [1]) in der Kälte einen weissen flockigen Niederschlag; derselbe löst sich beim Erwärmen, worauf Reduction unter Spiegelbildung eintritt.

n-Benzoylnortropinonoxim, $C_7H_{10}N.(COC_6H_5).NOH$.

Das nach der Methode von Schotten dargestellte *n*-Benzoylnortropinon bildet einen erst nach langem Stehen krystallinisch erstarrenden Syrup von neutraler Reaction und ist in Alkohol und Benzol leicht löslich, in Ligroïn unlöslich. Wie Benzoyltropigenin ist diese Verbindung in kaltem und heissem Wasser leichter löslich als in warmem.

Das Benzoylderivat wurde durch Behandeln mit Hydroxylamin in alkalischer Lösung in sein Oxim übergeführt, welches rasch und vollständig krystallisirte. Aus Wasser umkrystallisirt, worin es sich beim Kochen ziemlich schwer, in der Kälte äusserst schwer löst, schmilzt es bei 175°. In Alkohol ist das Benzoylnortropinonoxim sehr leicht, in Chloroform leicht, in Benzol ziemlich schwer, in siedendem Aceton ziemlich leicht, in Aether schwer löslich, in Ligroïn unlöslich.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{16}N_2O_2$.

Procente: C 68.85, H 6.56.

Gef. » » 69.20, » 6.61.

Ich erfülle eine angenehme Pflicht, indem ich der Firma E. Merck, welche mich in liebenswürdigster Weise mit werthvollem Material versorgt hat, auch an dieser Stelle bestens danke.

Mit der Fortsetzung dieser Untersuchung bin ich beschäftigt.

[1]) Ebenso verhält sich Tropinonoxim in concentrirter Lösung.

286. Max Heidenreich: Quantitative Analyse durch Elektrolyse.

[XII. Mittheilung aus dem elektrochemischen Laboratorium der Königl. Techn. Hochschule.]

(Eingegangen am 1. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Friedheim.)

Im Anschluss an die XI. Mittheilung des Hrn. Prof. A. Classen[1]) über obigen Gegenstand habe ich auf dessen Veranlassung die Versuche fortgesetzt, bezw. auf Methoden anderer Autoren ausgedehnt. Wie bei den früheren Versuchen, so handelte es sich auch bei den nachfolgenden darum, die Bedingungen festzustellen, unter welchen eine Analyse sicher ausführbar ist. Zunächst wurden die Methoden von Edgar F. Smith einer Prüfung unterzogen. Hr. Smith hat eine Anzahl von Methoden zur Bestimmung und Trennung von Metallen angegeben und bei letzteren zwar die Stromstärke in Ampères ermittelt, ohne indess der Spannung zu gedenken. Da nun auch Angaben über die Stromquelle fehlen, so waren eine Menge von zeitraubenden Versuchen erforderlich, um die Bedingungen zu ermitteln, unter welchen die beschriebenen Methoden eventuell gelingen.

Sämmtliche Bestimmungen wurden in den von Prof. Classen eingeführten mattirten Platinschalen unter Anwendung von Scheibenelektroden vorgenommen. In denselben bedecken 120 ccm Flüssigkeit 100 qcm Platinoberfläche. Die verzeichneten Stromstärken beziehen sich auf ND 100.

Eisen[2]).

Die Bestimmung erfolgte aus citronensaurer Lösung.

50 ccm 10procentig citronensaures Natrium.

2 ccm 10procentige Citronensäure.

Die Gesammtflüssigkeit betrug 120 ccm. Die Elektrolyse wurde bei Zimmertemperatur ausgeführt.

Angewendet Mohr'sches Salz: $FeSO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 6\,H_2O$.

Einwage	Gefunden	Ampère	Volt	Dauer
0.2891 g	14.29 pCt.	0.75—0.97	5.60—5.00	4 Stdn.
0.5397 »	14.17 »	0.60—0.67	5.12—4.70	$4^3/_4$ »
0.5682 »	14.20 »	0.60—0.65	5.00—4.50	$5^1/_2$ »
0.5570 »	14.30 »	0.60—0.65	5.00—4.34	$6^1/_2$ »
0.5363 »	14.30 »	0.60—0.65	4.90—4.50	$6^1/_2$ »

Das Aussehen der Eisenniederschläge war theilweise stahlähnlich, theilweise war dasselbe matt. Beim Lösen des Eisens in verdünnter Schwefelsäure zeigten sich schwarze Fragmente, welche auf der Ober-

[1]) Diese Berichte **27**, 2060.

[2]) Smith, Zeitschr. f. analyt. Chemie **28**, 342 und Elektrochem. Analyse, deutsche Ausgabe, S. 67.

fläche der Flüssigkeit schwammen und aus Kohlenstoff bestanden. Hr. Smith, welcher seine Methode als äusserst vortheilhaft bezeichnet, giebt an, dass der »Eisenabsatz« zuweilen Kohlenstoff enthalte. Zum Nachweis des Kohlenstoffs wurde eine Elektrolyse in der Art ausgeführt, dass als negative Elektrode ein Platinstreifen diente; dieser wurde so zusammengerollt, dass er in ein Verbrennungsrohr geschoben werden konnte. Nach beendeter Zersetzung wurde der Platinstreifen gewaschen, getrocknet und im Sauerstoffstrome geglüht. In einem vorgelegten Kaliapparat wurde die Kohlensäure aufgenommen und dem Gewichte nach bestimmt. Ausser dem Mohr'schen Salz wurde noch Ferrikaliumoxalat unter gleichen Bedingungen, wie vorher, elektrolysirt.

Einwage	Eisen	Ampère	Volt	Dauer
0.5077 g	11.68 pCt.	0.54—0.58	4.7—4.5	$7^3/_4$ Stdn.
0.5003 »	11.87 »	0.56—0.62	5.0—4.6	$7^3/_4$ »

Die Eisenniederschläge zeigten ein mattes fleckiges Aussehen; überdies war der Eisengehalt zu hoch, was auf einen Kohlenstoffgehalt zurückzuführen ist. Der wirkliche Gehalt betrug 11.35 bis 11.39 pCt. Eisen.

Kupfer.

E. Smith[1]) vollzieht die Fällung aus einer Lösung, welche Natriumphosphat und freie Phosphorsäure enthält. 100 ccm Na_2HPO_4 (1 0358 g), 3.5 ccm Phosphorsäure (1.347 g) wurden mit 110 ccm Wasser verdünnt. In diese Lösung wurde die Kupfersulfatlösung eingetragen.

Einwage	Gefunden	Volt	Dauer
0.3959 g	25.41 pCt. Cu	2.4—2.6	17 Stdn.
0.3982 »	25.26 » »	2.4—2.6	17 »

Das sich ausscheidende Kupfer war zunächst metallisch glänzend, nachher schwammig und dunkelroth. In der abgegossenen Flüssigkeit konnte mit Ammoniak kein Kupfer nachgewiesen werden. Weitere Versuche mit einer Spannung von 2.8—3.0 Volt lieferten 25.31, 25.34, 25.38 pCt. Kupfer, gegen 25.29 pCt. Kupfer, welcher Gehalt nach anderen Verfahren constatirt worden war. Die höheren Werthe erklären sich aus der nichtmetallischen Beschaffenheit der erhaltenen Niederschläge.

Cadmium.

Zur quantitativen Bestimmung desselben schlägt E. Smith[2]) vor, das Cadmiumoxyd in Essigsäure zu lösen, die Lösung einzu-

[1]) Smith und Keller, Americ. Chem. Journ. 12, 213 und Smith, Elektrochem. Analyse, deutsche Ausgabe S. 42.

[2]) Diese Berichte 11, 2048 und Elektrochem. Analyse, deutsche Ausgabe S. 44.

dampfen, den Rückstand mit Wasser aufzunehmen und die Lösung zu elektrolysiren. Eine ganze Reihe von Versuchen unter den verschiedensten Verhältnissen (5 — 8 Volt, 0.1 — 0.3 Ampère) in der Wärme und bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt, lieferten keine Ergebnisse, weder in Bezug auf quantitative Ausscheidung, noch Beschaffenheit.

Die Abscheidung des Cadmiums (als Sulfat angewendet) aus einer Lösung, die Natriumphosphat und freie Phosphorsäure enthielt, war ebenfalls nicht quantitativ; die letzten Reste von Cadmium sind nicht zu entfernen, selbst wenn der Strom bis 1 Ampère verstärkt wird.

Die Abscheidung des Cadmiums aus essigsaurer Lösung nach E. Smith (Elektrochem. Analyse, deutsche Ausgabe) ergab ebenfalls keine befriedigenden Resultate. Bei Anwendung von 10 ccm 50 proc. Essigsäure auf 120 ccm Flüssigkeit und einem Strom von 0.4 Amp. bei einer Spannung von 7.5 Volt schied sich das Cadmium in kleinen Krystallblättchen aus, welche sich beim Auswaschen fast vollständig abblätterten. Versuche mit weniger Essigsäure, geringer Stromstärke und Spannung (2—10 ccm Essigsäure, 0.1—0.4 Amp., 4—7.5 Volt) bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt, ergaben gleichfalls keine brauchbaren Resultate.

Silber[1]).

Dieses Metall aus einer Natriumphosphat und wenig Ammoniak enthaltenden Lösung zu bestimmen, war nicht möglich; das Silber schied sich sofort so schwammig aus, dass selbst das Auswaschen desselben nicht ausgeführt werden konnte.

Molybdän[2]).

Nach Smith wird aus einer Lösung von Ammoniummolybdat durch den elektrischen Strom Molybdänsesquihydrat abgeschieden. Diese Verbindung soll mit heissem Wasser ausgewaschen, getrocknet und sodann durch sorgfältiges Erhitzen in Molybdänsäure übergeführt werden, welche gewogen wird. Führt man diese Methode aus, so ist die quantitative Ausscheidung selbst nach 85 Stunden noch nicht beendet. Was die Ueberführung des Molybdänsesquioxyds in Molybdänsäure anlangt, so ist selbst bei sorgfältigem Erhitzen ein Verlust, in Folge Sublimation und Verflüchtigen von Molybdänsäure, nicht zu vermeiden.

Uran[3]).

Versuche, Uran aus seiner Acetatlösung quantitativ abzuscheiden, führten zu keinem Ergebniss, selbst bei 50stündiger Einwirkung des elektrischen Stromes.

---

[1]) Smith und Keller, Americ. Chem. Journ. **12**.

[2]) Smith, diese Berichte **11**, 2048.

[3]) Smith, Americ. Chem. Journ. 1, 329 und Elektrochem. Analyse S. 69.

Trennungen.

Metallscheidungen nach den von E. Smith gegebenen Vorschriften (Anzahl Cubikcentimeter Knallgas pro Minute) auszuführen, boten Schwierigkeiten. Es wurde versucht, die Angaben zu vervollständigen, was bei einigen Trennungen auch gelungen ist.

Blei von Quecksilber[1]).

Die Trennung soll bei Gegenwart von Salpetersäure vorgenommen werden. 120 ccm der zu elektrolysirenden Flüssigkeit enthielten 20—30 ccm Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.3—1.4. Ist der Gehalt an Salpetersäure geringer, so blättert das Bleisuperoxyd ab, sodass es nicht gewogen werden kann. Die Stromdichte beträgt 0.2—0.5 Ampère.

Silber von Blei[2]).

Die Methode war nicht ausführbar, da das Silber sich so schwammig ausscheidet, dass eine Bestimmung desselben ausgeschlossen ist.

Kupfer von Zink[3]).

Bei Gegenwart von circa 4 ccm Salpetersäure (spec. Gew. 1.3) in 120 ccm Gesammtflüssigkeit, kann Kupfer von Zink getrennt werden, vorausgesetzt, dass die Spannung von 1.4 Volt nicht überschritten wird. Die Hauptmenge des Kupfers wird schnell gefällt; die Abscheidung der letzten Menge erfordert indess längere Zeit, sodass die Trennung 18—20 Stunden erfordert. Angewendet wurde Kupfersulfat (enthaltend 25.29 pCt. Kupfer), welchem 0.8 g Zinkammoniumsulfat (16.4 pCt. Zn) zugefügt wurde.

Einwage Kupfervitriol	Gefunden	Ampère	Volt	Dauer
0.4476 g	24.31 pCt. Cu	0.20	1.00—1.10	6½ Std.
0.3857 »	25.00 »	0.20—0.30	1.00—1.20	8 »
0.4244 »	25.19 »	0.20	1.00—1.15	15½ »
0.4689 »	25.25 »	0.20	1.00—1.15	15½ »
0.4728 »	25.25 »	0.20—0.15	1.00—1.20	18 »
0.5049 »	25.31 »	0.20—0.15	1.13	18 »
0.4660 »	21.22 »	0.50	1.20	2 »
0.4775 »	22.84 »	1.05—0.90	1.50	2 »
0.4826 »	25.80 » (zinkhaltig)	1.00—0.80	1.35—1.98	18 »
0.4576 »	25.19 »	0.50—0.40	1.15—1.23	6½ »

Kupfer von Cadmium[4]).

Eine Reihe von Versuchen, Kupfer von Cadmium aus einer freie Salpetersäure enthaltenden Lösung zu trennen, führten zu keinem

[1]) E. Smith und J. Bird Meyer, Z. anorg. Chem. 4, 267.
[2]) ibid. S. 268. [3]) ibid. S. 269.
[4]) E. Smith und J. Bird Meyer, Zeitschr. f. anorg. Chem. 4, 268.

befriedigenden Ergebniss; die Trennung gelingt indess sicherer aus einer mit Schwefelsäure versetzten Lösung, wenn man Sorge trägt, dass die Spannung 1.85 Volt nicht überschreitet. Die Gesammtflüssigkeit von 120 ccm enthielt 15 ccm verdünnte Schwefelsäure (1.09 spec. Gew.). Von den Resultaten mögen als Belege nur zwei Trennungen Platz finden.

Einwage Kupfervitriol	Gefunden	Ampère	Volt	Dauer
0.7078 g	15.27 pCt. Cu[1])	0.07—0.05	1.70—1.76	24 Stdn.
(mit ca. 0.4 g Cadmiumsulfat)		0.03	1.70	24 »

In neuerer Zeit haben E. Smith und D. Wallach[2]) Versuche über elektrolytische Trennung von Metallen aus Lösungen der Doppel-Cyanide veröffentlicht, bei welchen dieselben zwar die Stromstärken in Ampère, bezogen auf ND_{100} angeben, ohne indess das wesentlichste, die Spannung zu berücksichtigen.

Silber von Kupfer.

Angewendet wurden Silbernitrat mit 63.42 pCt. Silber und Kupfersulfat mit 25.29 pCt. Kupfer. Der Zusatz an Kupfervitriol betrug circa 0.7 g.

Einwage	Gefunden	Ampère	Volt	Dauer
0.2379 g $AgNO_3$ + 2 g KCN	63.43 pCt. Ag	0.07—0.03	1.0—1.2	8 Stdn.
0.2303 » » »	63.43 » »	0.04	1.0—1.28	8 »
0.3099 » » »	63.40 » »	0.03	1.0—1.39	$6^1/_2$ »
0.3327 » » »	63.27 » »	0.09	1.2—1.3	4[3]) »
0.6037 » $AgNO_3$ + 6 g KCN	63.33 » »	0.19—0.08	1.2—1.3	6 »

Durch Erwärmen auf 65—75° wird die Dauer der Elektrolyse abgekürzt, was in Uebereinstimmung mit der Beobachtung von Smith und Wallach steht. Das Silber war in allen Fällen frei von Kupfer.

Silber von Zink.

Angewendet wurden Silbernitrat und Zinkammoniumsulfat mit 16.42 pCt. Zink; von letzterem wurde circa 1 g zugefügt. Zur Ueberführung in Doppelcyanide wurde 2—2.5 g Kaliumcyanid hinzugefügt. Am besten geschieht die Fällung des Silbers in der Wärme 60—70°), bei 1.9—2 Volt Elektrodenspannung.

Einwage	Gefunden	Ampère	Volt	Dauer	
0.4046 g $AgNO_3$	63.34 pCt. Ag	0.05	1.9 —2.03	22 Stdn.	
0.4149 » »	63.31 » »	0.03	2.10—2.05	22 »	
0.3260 » »	63.23 » »	0.08	1.9	16 »	
0.3739 » »	63.13 » »	0.08—0.05	2,0 —.215	15 »	
0.2949 » »	63.36 » »	0.05—0.02	1.8 —2.05	$6^1/_2$ »	(bei 60°)
1.0032 g Zinkdoppelsalz	16.46 » Zn	0.05	4.4		

[1]) Gegen 25.29 pCt. Cu

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie II, 312.

[3]) Unter Erwärmen elektrolysirt.

Quecksilber von Zink.

Diese beiden Metalle können leicht aus der Lösung der Doppelcyanide getrennt werden, es unterliegt aber keinem Zweifel, dass unter gleichzeitiger Einwirkung von Quecksilber und Cyankalium die Platinschalen sehr leiden. Das erhaltene Quecksilber erwies sich frei von Zink. Es empfiehlt sich, die Elektrolyse während der Nacht auszuführen.

Einwage	Gefunden	Ampère	Volt	Dauer
0.2501 g $HgCl_2$ + 2—3 g KCN	72.61 pCt. Hg	0.08—0.04	1.65—1.69	5
0.2655 g » »	73.51 » »	0.03	1.75	14

Quecksilber von Nickel.

Bei Anwendung einer Elektrodenspannung von 1.2—1.6 Volt lässt sich Quecksilber von Nickel quantitativ trennen.

Zu der Quecksilberchloridlösung wurde circa 1 g Nickelammoniumsulfat und 3 g Cyankalium hinzugefügt.

Einwage	Gefunden	Ampère	Volt	Dauer
0.3687 g $HgCl_2$	73.65 pCt. Hg	0.08—0.03	1.2—1.65	$5^1/_2$ Stdn.
0.3702 » »	73.62 » »	0.05—0,93	1.4—1.5	Nacht
0.3000 » »	73.66 » »	0.05—0.03	1.4—1.5	»

Aachen, 30. Mai 1896.

---

287. Alfred Einhorn: Ueber die Reduction der Benzylamincarbonsäuren.

[Erste vorläufige Mittheilung aus dem Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München].

(Eingegangen am 6. Mai.)

Seitdem man auf die nahen Beziehungen aufmerksam geworden ist, welche zwischen gewissen hydrirten Benzylaminen und Benzylamincarbonsäuren und dem Tropidin, respective Anhydroecgonin offenbar zu bestehen scheinen, hat es nicht an Bemühungen gefehlt, direct aus dem Benzylamin und seinen Derivaten Reductionsproducte darzustellen. Alle von den verschiedensten Seiten hier und in anderen Laboratorien aufgewandte Mühe zur Erreichung dieses Ziels war bisher vergebens. P. Friedlaender und M. Moszczyc[1]), welche sich speciell mit der Reduction der *p*-Dimethylbenzylamincarbonsäure beschäftigt haben, zeigten, dass diese Verbindung mit Natriumamalgam in wässriger und saurer Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur in Dimethylamin und *p*-Toluylsäure gespalten wird, und ich kann hinzufügen, dass alle von mir bisher geprüften Benzylamincarbonsäuren sich analog verhalten.

[1]) Diese Berichte 28, 1140.

Schon vor dem Erscheinen der interessanten Abhandlung von Friedlaender und Mosczyc hatte ich die Wahrnehmung gemacht, dass die Reduction der *p*-Diäthylbenzylamincarbonsäure — diese Säure diente mir ausschliesslich bei meinen ersten Versuchen — ganz anders verläuft, wenn man mit Natrium in amylalkoholischer Lösung arbeitet. Unter gewissen Umständen, die später genauer präcisirt werden sollen, bilden sich hierbei nämlich in der That hydrirte *p*-Diäthylbenzylamincarbonsäuren und zwar zwei *cis-trans*-isomere Hexahydrosäuren. Es walten hier also insofern ähnliche Verhältnisse wie bei den Pyridincarbonsäuren ob, als manche der letzteren bei gelinder Reduction mit Natriumamalgam in wässriger Lösung den Stickstoff abspalten und bei energischer Reduction mit Natrium in alkoholischer Lösung vollständig hydrirt werden und die Piperidincarbonsäuren liefern.

Die Isolirung der Hydrirungsproducte der *p*-Diäthylbenzylamincarbonsäure hat mir anfangs ganz ungewöhnliche Schwierigkeiten verursacht. Da es nach den Erfahrungen der letzten Jahre nahe lag, die Benzylamincarbonsäuren in alkoholischer Lösung mit Natrium zu reduciren, so scheint es mir sehr wahrscheinlich, dass wie anfangs meine eigenen Bemühungen auch die meiner Vorgänger an diesem Punkte scheiterten.

Führt man die Reduction der *p*-Diäthylbenzylamincarbonsäure — das Gleiche gilt für sämmtliche bisher untersuchten analogen Säuren — nicht mit der richtigen Menge Natrium aus, so bleibt ein Theil der *p*-Diäthybenzylamincarbonsäure unangegriffen. Das Nämliche ist oft der Fall, wenn man zu schnell reducirt oder ungeeignete Mengen Alkohol verwendet. Reducirt man andererseits gewisse Benzylamincarbonsäuren zu lange, so spalten die zuvor gebildeten Hexahydrosäuren den Stickstoff ab und es enstehen stickstofffreie Substanzen.

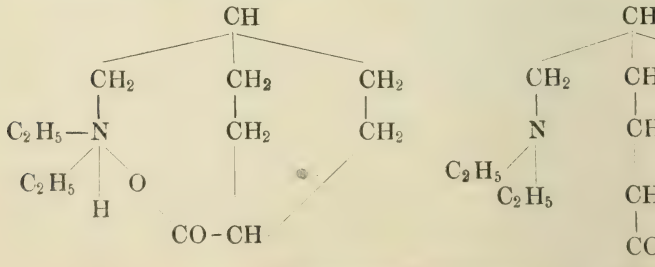
Um zu einheitlichen Reductionsproducten zu gelangen, ist daher in jedem einzelnen Fall ein sehr genaues Ausprobiren der richtigen Reactionsbedingungen erforderlich.

Zur Isolirung der aus der *p*-Diäthylbenzylamincarbonsäure entstandenen Reductionsproducte wurde die amylalkoholische Flüssigkeit mit Wasser durchgeschüttelt, der Amylalkohol von der wässrigen Lösung abgehoben, letztere mit Salzsäure angesäuert, eingedunstet und der Rückstand mit absolutem Alkohol extrahirt. Beim Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt nur dann ein vollständig erstarrender Rückstand, wenn man auf das Einhalten der erwähnten Bedingungen die peinlichste Sorgfalt verwendet hat; anfangs, als mir diese Verhältnisse noch nicht bekannt waren, wurde immer eine syrupöse Masse erhalten. Die Versuche, aus letzterer die hydrirte Säure mit Hülfe von Metallsalzen abzuscheiden, schlugen sämmtlich fehl, das Platindoppelsalz war der leichten Löslichkeit wegen zum gleichen Zweck ebenfalls ungeeignet, nach vielen vergeblichen Be-

mühungen mit anderen Doppelsalzen u. s. w., die ich hier nicht alle anführen will, gelang es schliesslich mit Hülfe des Aurochlorats, nachdem dasselbe etwa 14 Tage lang aus Salzsäure und Wasser systematisch umkrystallisirt worden war, die von der Reduction herrührende Masse in zwei gut krystallisirende Golddoppelsalze zu zerlegen, von welchen das eine unveränderter, das andere hexahydrirter *p*-Diäthylbenzylamincarbonsäure zugehört.

Die Schmelzpunkte dieser Goldsalze liegen nur wenige Grade auseinander und ich will gleich hinzufügen, dass sich beim weiteren Studium der in die wässrig-alkoholische Flüssigkeit übergehenden hexahydrirten *p*-Diäthylbenzylamincarbonsäure — das Gleiche gilt für alle bis jetzt studirten analogen reducirten Benzylamincarbonsäuren — ergeben hat, dass die Schmelzpunkte ihrer verschiedenartigsten Salze oft, wenn auch nicht durchgehends, sehr nahe bei denen der Salze der nicht hydrirten Säure liegen, wodurch es, zumal in den Anfangsstudien dieser Versuche, ausserordentlich erschwert wurde, überhaupt zu erkennen, dass sich ein Reductionsprocess vollzogen hatte.

Durch die ungenügenden Ausbeuten an reducirter und zurückgewonnener *p*-Diäthylbenzylamincarbonsäure wurde ich dann veranlasst, nach weiteren Reactionsproducten zu fahnden. Dabei ergab sich, dass ausser einer stickstofffreien Substanz, die sich in der alkalischen wässrigen Flüssigkeit vorfindet und über deren Natur ich noch keine Aufklärung zu geben vermag, sich im Amylalkohol noch eine zweite hexahydrirte *p*-Diäthylbenzylamincarbonsäure in nicht unbeträchtlicher Menge vorfindet, die sich nach der Extraction des Alkohols mit verdünnter Salzsäure beim Eindunsten der sauren Flüssigkeit in Form des salzsauren Salzes krystallinisch abscheidet. Diese Säure, welche sich aus alkalischer Flüssigkeit mit neutralen Lösungsmitteln extrahiren lässt, hat höchst wahrscheinlich eine betaïnartige Constitution und bezeichne ich sie als *cis*-Hexahydrodiäthylbenzylamincarbonsäure, während die isomere, in Alkalien leicht lösliche Verbindung, demnach als *trans*-Hexahydrodiäthylbenzylamincarbonsäure anzusprechen wäre.



cis Hexahydrodiäthylbenzylamincarbonsäure *trans*

In der Ortho-Reihe ist es bereits gelungen, die entsprechende *trans* Hexahydrodiäthylbenzylamincarbonsäure durch Erhitzen mit amylalkoholischem Kali in die *cis*-Verbindung umzulagern, und will ich gleich bemerken, dass die bisher im freien Zustand isolirten *cis*-Hexahydrobenzylaminarbonsäuren basische Oele darstellen, die einen betäubenden Geruch besitzen, der den krystallisirenden *trans*-Verbindungen vollständig abgeht.

Nachdem durch diese Vorarbeiten die reducirten Benzylamincarbonsäuren und ihre Substitutionsproducte, die sich, so weit die bisherigen Erfahrungen reichen, alle auf dem gleichen Wege darstellen und isoliren lassen, leicht zugängliche Körper geworden sind, habe ich in Gemeinschaft mit meinen Mitarbeitern schon seit einiger Zeit das Studium dieser interessanten Substanzen auf breitester Grundlage begonnen. Bis jetzt haben wir unter Anderem die *p*-Benzylamincarbonsäure, die *o*- und *p*-Diäthylbenzylamincarbonsäure, ferner die Phenylamidoessigsäure in den Kreis unserer Untersuchungen gezogen und sind wir mit der Darstellung von Amido-, Oxy- und anderen Derivaten aller dieser Verbindungen beschäftigt, um sie ebenfalls der Reduction zu unterwerfen. Ich richte daher an die Herren Fachgenossen die Bitte, mir dieses Gebiet eine Zeit lang zur Bearbeitung überlassen zu wollen und führe hier kurz noch die Eigenschaften einiger, der bisher erhaltenen neuen Substanzen an.

cis-Hexahydro-*p*-Benzylamincarbonsäure.

Das salzsaure Salz krystallisirt aus Alkohol in langen, dünnen Nadeln vom Schmp. 235°. Das Platindoppelsalz bildet orangefarbene Nadeln, Schmp. 208—209° und das Aurochlorat feine gelbe Nädelchen, Schmp. 215—217°.

Die *o*-Diäthylbenzylamincarbonsäure, welche aus Aceton in zu Büscheln vereinten Nadeln vom Schmp. 105° krystallisirt und deren Platin-, Goldsalz und Pikrat bei 200°, 202° resp. 128° schmelzen, hat Herr Brantl aus dem *o*-Chlormethylbenzamid von Gabriel[1]), durch Einwirkung von Diäthylamin und nachheriges Verseifen des *o*-Diäthylbenzylamincarbonsäureamids mit Salzsäure dargestellt und reducirt. Sie liefert die *cis*-Hexahydro-*o*-diäthylbenzylamincarbonsäure in Form eines betäubend und zugleich basisch riechenden Oels, dessen salzsaures Salz sich aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 236—238° abscheidet. Das Golddoppelsalz bildet kleine Prismen, Schmp. 190° und das Platindoppelsalz schöne orangefarbene Nadeln vom Schmp. 198°.

Die *trans*-Hexahydro-*o*-diäthylbenzylamincarbonsäure krystallisirt aus Aceton in feinen langen Nadeln vom Schmp. 97° und ist geruchlos, das Aurochlorat bildet kleine Nadeln vom Schmp. 115° und das Pikrat scheidet sich aus Sprit in durchscheinenden Krystallen

[1]) Diese Berichte **20**, 2234.

vom Schmp. 135° ab. Als Nebenproduct entsteht die *o*-Oxymethylhexahydrobenzoësäure $C_6H_{10}<\begin{matrix}CH_2OH\\COOH\end{matrix}$, Schmp. 113.5°.

Die Reduction der *p*-Diäthylbenzylamincarbonsäure, welche sich aus Mellingshoff's[1]) ω-Chlor-*p*-toluylsäure und Diäthylamin darstellen lässt, hat Herr Papastavros eingehend studirt. Die Säure selbst bildet salmiakähnliche Krystalle, wenn man sie aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol umkrystallisirt und schmilzt nach dem Trocknen bei 150°. Das salzsaure Salz lässt sich in prachtvollen Prismen erhalten, die 2 Moleküle Krystallwasser binden nnd schmilzt im trockenen Zustand bei 185°. Das Goldsalz besteht aus gelben flachen Blättchen, Schmp. 156°, und das Platinsalz aus orangefarbenen Prismen, Schmp. 202—208°. Das Pikrat bildet lange gelbe Nadeln, Schmp. 174—176°.

Die *cis*-Hexahydro-*p*-diäthylbenzylamincarbonsäure ist ein bei 275—280° unzersetzt destillirendes farbloses Oel von betäubendem basischem Geruch, ihr salzsaures Salz krystallisirt aus einem Gemisch von Methylalkohol und Aether in feinen Nadeln, Schmp. 166—167°.

Das salzsaure Salz der *trans*-Hexahydro-*p*-Diäthylbenzylamincarbonsäure scheidet sich aus Methylalkohol und Essigäther in glänzenden Blättchen vom Schmp. 195° ab. Das Golddoppelsalz bildet prismatische Nadeln, Schmp. 162—163°.

Das Pikrat besteht aus gelben Nadeln und schmilzt bei 163—164°.

Mit der Reduction der Phenylamidoessigsäure ist Herr Pfeiffer beschäftigt. Das salzsaure Salz der Hexahydrophenylamidoessigsäure krystallisirt aus absolutem Alkohol in Nadeln, die 2 Mol. Alkohol enthalten und schmilzt bei 232°. Beim Studium dieser Reaction sind wir einer bei 133° schmelzenden Verbindung begegnet, die Hexahydromandelsäure zu sein scheint und wir hoffen, im Verlaufe dieser Untersuchung auch noch zur Hexahydrophenylessigsäure, zum hydrirten Benzaldehyd, dem Hydrobenzylalkohol und dem hydrirten Benzylamin usw. zu gelangen.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich noch kurz erwähnen, dass es mir bei ganz besonders energischer und anhaltender Reduction des Benzylamins mit Natrium in Amylalkohol gelungen ist, ganz geringe Mengen von vier verschiedenen Reactionsproducten zu erhalten und zu isoliren. Dieselben scheinen theilweise dadurch entstanden zu sein, dass sich der Amylalkohol oder eine Verunreinigung desselben an der Reaction betheiligt hat und werde ich auf diese Verhältnisse später noch zurückkommen. Nach meinen Erfahrungen erscheint es immerhin nicht sehr wahrscheinlich, dass es gelingen dürfte, aus dem Benzylamin direct ansehnliche Mengen hydrirter Benzylamine darzustellen.

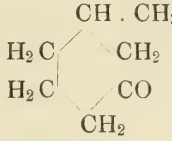
[1]) Diese Berichte **22**, 3213.

288. O. Wallach: Ueber Condensationsproducte cyclischer Ketone und Synthesen innerhalb der Terpengruppe.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen[1]).]

(Eingegangen am 8. Juni.)

Wie ich kürzlich besprach[2]), kann man durch hydrolytische Spaltung des Pulegons sehr leicht zu dem cyclischen Methylhexanon:



gelangen.

Auch war bereits angedeutet, dass diese Verbindung zum synthetischen Aufbau von Verbindungen der Terpenreihe geeignet zu sein scheine. Eingehendere Versuche haben gezeigt, dass das Methylhexanon eine Verbindung von ausserordentlicher Reactionsfähigkeit ist und sich namentlich leicht zu Condensationen herleiht, die, je nach Umständen, sich besser unter Anwendung von trockener oder wässriger Salzsäure oder von Natriumäthylat, oder auch von wässriger Natronlauge abspielen.

Bicyclisches Keton, $C_{14}H_{22}O$.

Leitet man in das Methylhexanon trockenes Salzsäuregas ein, so erstarrt die Flüssigkeit sehr bald zu einem Krystallbrei. Die aus Methylalkohol umkrystallisirten Krystalle schmelzen bei 90° und zeigen nach den Analysen die Zusammensetzung $C_{14}H_{23}OCl$. Diese Substanz ist das Salzsäure-Additionproduct des Ketons $C_{14}H_{22}O$, das ich in Gemeinschaft mit Hrn. Dorrance eingehender zu untersuchen im Begriff bin.

Bis jetzt ist Folgendes festgestellt. Ebenso gut wie mit Salzsäure kann man das Methylhexanon mit Bromwasserstoffsäure condensiren. Es resultirt dabei die bei 90—91° schmelzende Verbindung $C_{14}H_{23}OBr$. Beide Verbindungen können durch Halogenwasserstoff bindende Agentien in das Keton $C_{14}H_{22}O$ übergeführt werden. Da die Bromwasserstoffverbindung sich leichter zersetzt, gingen wir von dieser aus. Durch kurzes Erhitzen mit Anilin wurde die Halogenwasserstoffsäure abgespalten und das in geeigneter Weise vom Anilin befreite Product mit Dampf destillirt, getrocknet und im Vacuum fractionirt.

Bei 10 mm destillirte zwischen 143—144° ein dickes, schwach riechendes Oel von der Zusammensetzung $C_{14}H_{22}O$.

---

[1]) Mitgetheilt in den Nachr. der K. Ges. d. Wissensch. zu Göttingen am 9. Mai 1896.

[2]) Nach. d. K. Ges. d. Wissensch. 1895, 307 u. Ann. d. Chem. 289, 337.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{22}O$.
Procente: C 81.55, H 10.68.
Gef. » » 81.53, » 10.84.

Diese Substanz liess sich glatt in ein gut krystallisirtes, bei 120° schmelzendes Oxim überführen.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{22}NOH$.
Procente: C 76.02, H 10.42.
Gef. » » 75.86, 75.89, » 10.67, 10.90.

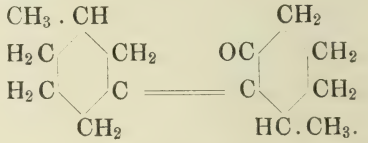
Bei der Reduction geht das Oxim in eine krystallisirte, bei etwa 50° schmelzende und bei 20 mm zwischen 165—166° siedende Base $C_{14}H_{23}NH_2$ über.

Das Chlorhydrat $C_{14}H_{23}NH_2 . HCl$ ist in Wasser ziemlich schwer löslich.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{26}NCl$.
Procente: C 69.00, H 10.68, Cl 14.58.
Gef. » » 68.91, » 10.90, » 13.89.

Das gutkrystallisirte Nitrat der Base lässt sich wegen seiner Schwerlöslichkeit durch Zusatz einer Salpeterlösung zu einer Lösung des Chlorhydrats ausfällen. Das Chlorplatinat ist auch gut krystallisirt.

Durch Salzsäureaddition entsteht aus dem Keton dasselbe Chlorhydrat, welches bei der directen Condensation des Methylhexanons auftritt. Die Constitution der Verbindung dürfte in folgender Formel ihren richtigen Ausdruck finden:



Es wäre aber auch möglich, dass die Condensation in der Parastellung zu dem einem Methyl Platz griffe.

Jedenfalls darf man die Halogenwasserstoff-Additionsproducte des Ketons als Derivate eines vollkommen hydrirten Bitolyls ansprechen.

Benzyliden-Methylhexanon, $C_7H_{10}O : CHC_6H_5$.

Das cyclische Methylhexanon condensirt sich bei Anwesenheit von Salzsäure so leicht zu dem eingangs erwähnten Chlorid der bimolekularen Verbindung, dass die Einführung anderer Verbindungsreste in das Keton bei Gegenwart trockener Salzsäure sich als recht schwierig, wenn auch nicht als ganz unmöglich erwiesen hat. Dagegen lässt sich mit Hülfe alkalischer Condensationsmittel leicht eine ganze Reihe neuer interessanter Verbindungen erzielen. Unter diesen verdienen u. a. die durch Wechselwirkung von Amylnitrit und von Amylformiat bei Gegenwart von Natriumäthylat gewonnenen Producte

Erwähnung, namentlich aber die Condensationsproducte mit Aldehyden und Ketonen.

Ein Gemisch gleicher Moleküle Methylhexanon und Benzaldehyd erleidet beim Hinzugeben einer concentrirten Auflösung von Natriumäthylat augenblicklich Condensation. Das Reactionsproduct wird durch Wasser ölig gefällt. Destillirt man es im Vacuum, so geht es als eine dicke, bei 13 mm zwischen 190—200° siedende Flüssigkeit über, die bald krystallinisch erstarrt. Die sehr löslichen Krystalle sind nach dem Umkrystallisiren aus Aether fast farblos und schmelzen bei 59°.

Analyse: Ber. für $C_7H_{10}O : C_7H_6$.

Procente: C 84.00, H 8.00.

Gef. » » 83.97, » 8.16.

Mit Hydroxylamin behandelt, liefert die Benzyliden-Verbindung leicht ein Oxim, das aus verdünntem Alkohol in farblosen, bei 109—110° schmelzenden, durchsichtigen Prismen herauskommt.

Ber. für $C_{14}H_{16}NOH$.

Procente: N 6.53.

Gef. » » 6.59.

Dibenzyliden-Methylhexanon, $C_6H_5CH : C_7H_8O : CHC_6H_5$.

Die Verbindung bildet sich ebenso leicht und unter denselben Bedingungen wie die vorige, wenn man 2 Mol. Benzaldehyd auf 1 Mol. Keton in Anwendung bringt. Sie ist intensiv gelb gefärbt und schwer löslich in Alkohol, aus dem sie in kleinen, bei 126—128° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{20}O$.

Procente: C 87.48, H 6.96,

Gef. » » 87.42, » 7.07.

Ebenso gut wie mit Benzaldehyd kann das Methylhexanon auch mit Nitrobenzaldehyd, mit Zimmtaldehyd u. s. w. condensirt werden.

Viel grösseres Interesse bietet die Thatsache, dass auch ein Condensationsproduct des Ketons mit Aceton beobachtet werden konnte. Der Vorgang vollzieht sich aber langsam und nach mehrwöchentlicher Berührung zwischen Methylhexanon und Aceton in alkoholisch-alkalischer Lösung fand sich immer noch ein beträchtlicher Theil des ersteren unverändert vor. Daneben war aber ein ähnlich wie Pulegon riechender und siedender Körper entstanden.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{16}O$

Procente: C 78.93, H 10.55.

Gef. » » 78.37, » 10.57.

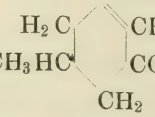
Diese Verbindung scheint mit Pulegon nicht identisch, sondern damit isomer zu sein. Das Nähere hierüber soll einer späteren Mittheilung vorbehalten bleiben.

Die Bildung der vorstehend beschriebenen Verbindungen beweist, dass das Cyclo-Methylhexanon sich in Hinsicht auf seine Condensationsfähigkeit genau so verhält, wie Aceton. Die Mono- und Di-benzyliden-Verbindung ähneln beiläufig auch in ihren äusseren Eigenschaften ganz ungemein dem Benzyliden- und Dibenzyliden-Aceton. Die Aehnlichkeit des Verhaltens der cyclischen Verbindung mit dem Aceton wird unzweifelhaft bedingt durch die Beweglichkeit der Wasserstoffatome in den dem Carbonyl benachbart stehenden Methylengruppen[1]), wie das Claisen für die kettenförmigen Ketone in so vielen Fällen nachgewiesen hat.

Nach den bei dem Methylhexanon gemachten Erfahrungen kann es keinem Zweifel unterliegen, dass alle gesättigten cyclischen Hexanone, in welchen die dem Carbonyl benachbarten Methylene nicht substituirt sind, sich analog wie jenes verhalten müssen. So lässt sich z. B. mit Sicherheit voraus sagen, dass sich aus dem von Wislicenus und Mager[2]) aus Pimelinsäure gewonnenen Hexanon $C_6H_{10}O$ entsprechende Verbindungen, wie die erst beschriebenen, werden darstellen lassen. Man wird von ihm ausgehend auf dem nun vorgezeichneten Wege z. B. zu vollkommen hydrirten Derivaten des Diphenyls, zu einem niederen Homologen des Pulegons und Menthols gelangen können u. s. f.

Wie werden sich aber gegen Aldehyde und Ketone die cyclischen Hexanone verhalten, welche dem Carbonyl benachbart nur eine Methylengruppe tragen und wie, im Vergleich mit den vollkommen hydrirten, die ungesättigten Ringketone?

In der Literatur habe ich diesbezüglich schon zwei vereinzelte Angaben gefunden. Haller[3]) hat durch den Natriumcampher hindurch Benzylidencampher und einige analoge Verbindungen hergestellt. Knoevenagel[4]) hat das auch durch Hagemann's[5]) Untersuchungen bekannt gewordene Cyclodimethyl-(1.5)-hexenon,



mit Benzaldehyd condensiren können. Der interessantere Versuch, das Keton mit Aceton zu condensiren ist noch nicht gemacht worden.

Die folgenden Versuche lehren, dass manche Ketone der Terpenreihe sich so leicht z. B. mit Benzaldehyd in Umsetzung bringen

[1]) Auf das eigenthümliche Verhalten des Methylhexanons gegen metallisches Natrium, mit dem es eine feste Verbindung liefert, soll bei anderer Gelegenheit eingegangen werden.

[2]) Ann. d. Chem. **275**, 361. [3]) Diese Berichte **24**, R. 732.

[4]) Diese Berichte **26**, R. 876. [5]) Ann. d. Chem. **281**, 117.

lassen, dass die Reaction für Entscheidung von Constitutionsfragen weit bequemer herangezogen werden kann, als die Darstellung der Oxymethylenverbindungen. Die Bedingungen, unter denen die Condensationen sich vollziehen, sind aber auffallend verschieden. Z. B. condensirt sich Menthon bei Anwendung von Natriumäthylat nicht, oder wenigstens nur langsam und unvollständig, Pulegon sofort.

Benzyliden-Menthon.

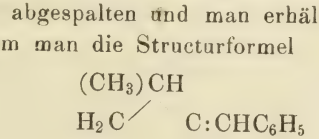
Das Menthon condensirt sich mit einigen aromatischen Aldehyden mit überraschender Leichtigkeit, aber die Condensationsbedingungen sind ganz andere, wie beim Methylhexanon.

Leitet man in ein Gemisch gleicher Moleküle Menthon und Benzaldehyd trockenes Salzsäuregas ein, so erstarrt die Masse sehr bald zu einem Krystallbrei, der aus dem Salzsäure-Additionsproduct des Benzyliden-Menthons besteht. Man überlässt das Product zweckmässig vierundzwanzig Stunden sich selbst, wäscht es dann mit Natronlauge durch, saugt es auf Thon ab und krystallisirt aus heissem Alkohol um. Man erhält so blendend-weisse Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 140° und der Zusammensetzung: $(C_{10}H_{16}O \,.\, C_7H_6) \,.\, HCl$.

Analyse: Ber für $C_{17}H_{23}OCl$.

Procente: Cl 12.73.
Gef. » » 12.25.

Kocht man die chlorhaltige Substanz mit Natriumäthylat, so wird sehr leicht Salzsäure abgespalten und man erhält das freie Benzyliden-Menthon, dem man die Structurformel



$$\begin{array}{l} (CH_3)CH \\ H_2C \diagup \quad C{:}CHC_6H_5 \\ H_2C \diagdown \diagup CO \\ (CH_3)_2CH \,.\, CH \end{array}$$

geben darf.

Die Verbindung stellt ein dickes, bei 12 mm zwischen 188—189° siedendes Oel vor. Salzsäure verbindet sich damit wieder zu dem eben erwähnten Chlorid, beim Schütteln des Oels mit Eisessig-Bromwasserstoff entsteht sofort das entsprechende, gut krystallirte, bei 115—116° unter Aufschäumen schmelzende Bromid.

Hydroxylamin verwandelt das Keton leicht in das Benzyliden-Menthonoxim; $C_{10}H_{16}NOH : C_7H_6$.

Dasselbe ist verhältnissmässig schwer löslich in Aether und Alkohol und krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln in wolligen, bei 160—161° schmelzenden Nadeln.

Die Reductionsproducte dieser Verbindungen sollen später beschrieben werden.

Ueber das Verhalten ungesättigter Ringketone der Terpenreihe mag vorläufig Folgendes mitgetheilt werden.

Benzyliden-Pulegon.

Wie sich erwarten liess, ist Pulegon unter denselben Bedingungen wie Methylhexanon mit 1 Molekül Benzaldehyd condensirbar. Die neue Verbindung ist ein bei 12 mm zwischen 202—203° siedendes, dickes Oel.

Besonders leicht sind die Verbindungen $C_{10}H_{14}O$ aus der Terpenreihe der Condensation zugänglich. Fügt man zu einem Gemisch von 1 Mol. Carvon und 1 Mol. Benzaldehyd Natriumäthylat, so erwärmt sich das Gemisch und wird dunkel. Nach etwa 24 Stunden ist von dem Geruch der Ausgangsmaterialien fast nichts mehr wahrzunehmen und auf Zusatz von Wasser zu der dicken Masse fällt ein allmählich fest werdender Harzkuchen. Diese Substanz ist noch nicht näher untersucht.

Benzyliden-Eucarvon.

Eucarvon[1]) condensirt sich bei Gegenwart von Benzaldehyd und Natriumäthylat sehr schnell. Als Reactionsproducte wurden zwei Verbindungen isolirt. Die eine ist in Alkohol sehr schwer löslich und wird am besten aus einem Gemisch von Chloroform und Alkohol umkrystallisirt. Die so erhaltenen, schneeweissen Blätter schmelzen bei 193—194°. Nach den Analysen ist dieser Körper kein einfaches Condensationsproduct zwischen Eucarvon und Benzaldehyd. Die zweite Verbindung krystallisirt in messbaren, bei 112—113° schmelzenden Krystallen und hat die normale Zusammensetzung $C_{10}H_{12}O$, CHC_6H_5.

Das Eucarvon enthält also unzweifelhaft die Gruppe . CH_2CO.

In allen bisher besprochenen Fällen waren es Derivate cyclischer Hexanone, welche zur Condensation gebracht wurden. Ich habe meine Aufmerksamkeit aber auch auf einige Ketone anderer Ringsysteme gerichtet und mich in der Erwartung nicht getäuscht, dass sie ein ganz entsprechendes Verhalten zeigen würden.

Dibenzyliden-Suberon, $C_6H_5CH:(C_7H_8O):CHC_6H_5$.

Als cyclisches Heptanon wird jetzt bekanntlich das Suberon aufgefasst. Eine sehr kleine Menge, welche mir von einem Präparat noch zu Gebote stand, das ich der Freundlichkeit des Hrn. Markownikoff verdanke, genügte vollkommen, um die grosse Condensationsneigung des Suberons nachzuweisen. Mit 2 Mol. Benzaldehyd und etwas Natriumäthylat vermischt, condensirt es sich sofort. Di

[1]) Ueber die Condensation des Eucarvons bei der Reduction mit Zink und Natronlauge s. Nachr. d. K. G. d. W. 1895, S. 182.

entstandene Verbindung bildete nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol fast farblose Krystalle vom Schmp. 107—108°.

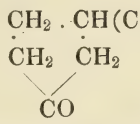
Analyse: Ber. für $C_7H_8O(C_7H_6)_2$.

Procente: C 87.48, H 6.96.

Gef. » » 87.43, » 6.96.

Dibenzyliden-Methylpentanon, $C_6H_5CH:C_6H_6O:CHC_6H_5$.

Als Repräsentanten eines cyclischen Pentanons bin ich in Gemeinschaft mit Hrn. Ruete in Begriff, das leicht zugängliche Methylpentanon



nach der in Betracht kommenden Richtung zu prüfen. Die Ausgangsverbindung ist zuerst von Semmler[1]) aus β-Methyladipinsäure erhalten und als ein β-Methylketopentamethylen charakterisirt worden.

Das Methylpentanon verhält sich ganz ähnlich wie Methylhexanon und wie Suberon. Man kann es mit einem oder mit 2 Mol. Benzaldehyd condensiren.

Die letztere Verbindung bildet gelbe, in Alkohol ziemlich schwer lösliche Krystalle vom Schmp. 149—151°.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{18}O$.

Procente: C 87.59, H 6.57.

Gef. » » 87.07, » 6.99.

Ebenso wie das Methylhexanon lässt sich auch das Methylpentanon mit Aceton und Alkali condensiren. Aber auch hier braucht die Condensation längere Zeit und verläuft weniger glatt. Man sollte auf diesem Wege zu einem Phoron gelangen können und in der That haben wir unter den Condensationsproducten eine von den bekannten Phoronen verschiedene, aber ähnlich wie diese riechende und siedende Verbindung gefunden, die ein bei 85—87° schmelzendes Phoronoxim lieferte.

Analyse: Ber. für $C_9H_{14}:NOH$.

Procente: C 70.58, H 9.80.

Gef. » » 70.74, » 10.42.

Der weitere Ausbau der in der vorstehenden Abhandlung mitgetheilten Versuche, bei denen mich Hr. Dr. Guericke bestens unterstützt hat, bleibt vorbehalten.

[1]) Diese Berichte 25, 3517.

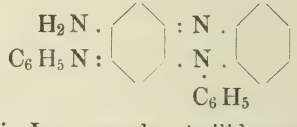
289. Otto Fischer und A. Dischinger: Ueber die Oxydationsproducte des Orthoamidodiphenylamins.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]
Mitgetheilt von O. Fischer.

(Eingegangen am 11. Juni.)

Vor etwa 3 Jahren (diese Berichte **26**, 378) haben Heiler und ich eine ausführliche Mittheilung über die Oxydationsproducte des Orthoamidodiphenylamins gemacht. Wir fanden, dass mit Bleioxyd Phenazin entsteht und dass bei der Oxydation mit Eisenchlorid B I. *o*-Anilidobenzolindulin

sich bilde. Letzteres Product kann man auch, nach seinen Beziehungen zum Aposafranin, als »Anilidoaposafranin« bezeichnen. Für den in schönen braunen Blättchen krystallisirenden Körper wurde der Schmelzpunkt als über 240° liegend angegeben. Kehrmann und Messinger, welche (Journ. für prakt. Chem. **46**, 566) anfangs diese Substanz für sauerstoffhaltig erklärten, gaben den Schmelzpunkt bei 188—190° an. Kehrmann hat dann später (diese Berichte **28**, 1715) gefunden, dass die Substanz scharf bei 189—190° schmelze. Er glaubt ferner, dass die Formel von Heiler und mir nicht richtig sei und ertheilt der Verbindung die Constitutionsformel



wonach dieselbe also ein Isomeres des Anilidoaposafranins sein müsste.

Seitdem nun O. Fischer und E. Hepp das Anilidoaposafranin aus Aposafranin und Anilin gewonnen und diesem Körper in Uebereinstimmung mit den Versuchen Kehrmann's dieselbe Constitutionsformel zuertheilt haben, welche O. Fischer und Heiler dem Oxydationsproduct des *o*-Amidodiphenylamins zuschrieben, musste durch eine erneute Untersuchung festgestellt werden, welche Beziehungen zwischen diesen Substanzen herrschen, die sich in allen ihren Reactionen so täuschend ähnlich verhalten, aber im Schmelzpunkt der Base stark differirten. Das aus Aposafranin entstehende Anilidoderivat schmilzt nämlich bei 203—204°. Bei der Aehnlichkeit der von Heiler und mir bei der Säurespaltung des Oxydationsproductes erhaltenen Benzolindone mit den entsprechenden Spaltungsproducten des Anilidoaposafranins bestand für mich von vornherein kein Zweifel, dass die Kehrmann'sche Auffassung nicht richtig sein könne.

Denn obgleich Kehrmann auch neuerdings (diese Berichte 29, 1249) behauptet, er habe die Constitution des genannten Oxydationsproductes bewiesen, so wird man sich doch vergeblich nach einem derartigen Beweise in den Kehrmann'schen Abhandlungen umsehen. Die von Dischinger und mir neuerdings angestellten Versuche ergeben vielmehr, dass die von Heiler und mir vor 3 Jahren angenommene Constitution des Oxydationsproductes die richtige sein muss und dass das Hauptproduct der Oxydation des *o*-Amidodiphenylamins identisch ist mit dem Anilidoaposafranin. Die Ursache, dass Heiler und ich den Schmelzpunkt höher fanden, liegt darin, dass neben dem Anilidoaposafranin in geringer Menge ein höher schmelzender Körper entsteht, der in den Farbreactionen und der Zusammensetzung sich so wenig vom Anilidoaposafranin unterscheidet, dass er uns anfangs entging. Auch Kehrmann und Messinger haben denselben übersehen.

Bei diesen neuen, mit mehr als 100 g *o*-Amidodiphenylamin unternommenen Versuchen haben wir aber niemals einen Körper mit den von Kehrmann angegebenen Eigenschaften gefunden und müssen daher die angeblich bewiesene Kehrmann'sche Constitutionsformel so lange bezweifeln, bis Kehrmann stichhaltige Gründe für seine Formel anzuführen in der Lage ist. Denn wenn auch theoretisch die Oxydation in dem Kehrmann'schen Sinne verlaufen könnte, so sprechen unsere Versuche direct dagegen; es gelang niemals, eine Substanz zu erhalten, in welcher sich eine freie Amidogruppe nachweisen liess.

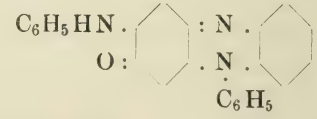
Experimentelles.

Je 20 g *o*-Amidodiphenylamin wurden in 50proc. Alkohol unter Zusatz von etwas verd. Salzsäure gelöst, dann tropfte man solange mässig concentrirte Eisenchloridlösung zu, bis nach mehrstündigem Stehen der Masse kein weiterer Niederschlag mehr ausfiel. Der nach eintägigem Stehen abfiltrirte dunkle, krystallinische Niederschlag wurde auf einem Thonteller getrocknet, dann mit 1 L. Wasser übergossen und nun unter Einleiten von Wasserdampf das Eisensalz mittels Zugabe von Natronlauge völlig in die Base verwandelt. Die Masse wurde nun noch heiss 3—4mal mit siedendem Benzol gut durchgeschüttelt und die tiefbraungelbe Benzollösung abgehoben und mit Stückchen Aetzkali sorgfältig getrocknet. Hierbei scheidet sich bereits der grösste Theil eines in kaltem Benzol sehr schwerlöslichen Körpers um das Aetzkali herum in braunen schmalen Blättchen ab. Das Filtrat wurde etwas concentrirt, wobei sich noch etwas mehr dieses schwerlöslichen Farbstoffs abschied. Bei starker Concentration kommt dann das Anilidoaposafranin (Bl*o*-Anilidobenzolindulin) in bläulich schimmernden Krystalldrusen zum Vorschein. Immerhin ist

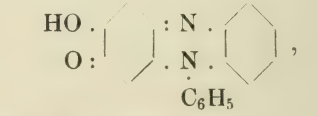
auf diesem Wege eine vollständige Scheidung beider Substanzen nur durch oft wiederholtes Umkrystallisiren aus Benzol oder Alkohol möglich. Besser ist es, die kalte vom Aetzkali abfiltrirte bräunlichgelbe Lösung mit alkoholischer Salzsäure zu fällen und die dabei abgeschiedenen salzsauren Salze durch Krystallisation aus Weingeist zu scheiden. Da diese Salze ganz verschieden aussehen und das salzsaure Anilidoaposafranin bedeutend überwiegt, so lassen sie sich sehr gut trennen. Zunächst scheiden sich cantharidengrüne flache Nädelchen des salzsauren Anilidoaposafranins aus, während das messinggelb aussehende, in Blättchen krystallisirende andere Salz in der Mutterlauge bleibt. Aus 60 g Amidodiphenylamin wurden so nach dem Umkrystallisiren ca. 35 g salzsaures Anilidoaposafranin und nur etwas über 4 g des messinggelben Salzes gewonnen. Das salzsaure Anilidoaposafranin wurde einem genauen Vergleich mit dem aus Aposafranin und Anilin gewonnenen Product unterworfen und weder in Farbe noch in Löslichkeit ein Unterschied wahrgenommen.

Das bei 100° getrocknete Salz ergab 8.7 pCt. Chlor, während sich für $C_{24}H_{18}N_4HCl$ an Chlor 8.91 pCt. berechnen. Die aus dem salzsauren Salze durch Ausfällen mit verd. Natronlauge abgeschiedene Base wurde aus Alkohol in schönen bläulich schimmernden Prismen vom Schmelzpunkte 203—204° gewonnen, also genau demselben Schmelzpunkte, den auch das aus Aposafranin hergestellte Präparat zeigt. Wie dieses löste sich die Base in conc. Schwefelsäure mit rothvioletter Farbe, welche auch bei nicht zu starkem Verdünnen schön rothviolet bleibt. Sie ist in Benzol und Alkohol leicht, in Aether und Ligroïn schwerlöslich.

Da die Spaltungsproducte für die Constitutionsfrage wichtig sind, wurden die früheren Versuche von Heiler und mir nochmals wiederholt. Heiler und ich erhielten dabei (diese Berichte **26**, 382) BI. Anilidobenzolindon

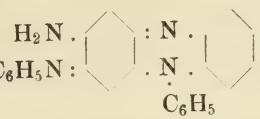


und BI. *o*-Oxybenzolindon



also dieselben Körper, die später sowohl von O. Fischer und E. Hepp wie von Kehrmann auch als Spaltungsproducte des Anilidoaposafranins (aus Aposafranin gewonnen) erhalten worden sind. Wäre die Ansicht Kehrmann's über die Constitution des Oxydationsproductes des *o*-Amidodiphenylamins richtig, so hätte man zwar Oxy-

benzolindon, nicht aber das Anilidobenzolindon erwarten müssen, da eine Substanz



unter Anilinabspaltung nur *o*-Amidobenzolindon geben kann.

Die Spaltungen wurden genau so ausgeführt, wie Heiler und ich (l. c.) angegeben, und die Trennung der beiden Spaltungsproducte durch Auskochen mit stark verdünnter Natronlauge bewirkt.

Das in Alkali unlösliche Spaltungsproduct erwies sich als identisch mit Anilidoaposafranon. Wie dieses, schmilzt es bei 256°, löst sich in conc. Schwefelsäure grün; die Lösungen der Base in Alkohol oder Benzol sind braungelb. Ebenso gab die Analyse die richtigen Werthe:

Analyse: Ber. für Anilidoaposafranon (Anilidobenzolindon) $C_{17}H_{17}N_3O$.
Procente: C 79.3, H 4.7, N 11.6.
Gef. » » 79.8, » 4.87, » 11.3.

O. Fischer und Heiler hatten früher (l. c.) blos den Stickstoff bestimmt und N = 12.11 gefunden.

Für ein Amidobenzolindon, welches, wenn Kehrmann recht hätte, entstehen müsste, berechnen sich

Ber. für $C_{18}H_{13}N_3O$. Procente: C 75.3, H 4.5, N 14.6.

Das zweite in Alkalien lösliche Spaltungsproduct ist identisch mit Oxyaposafranon. Es krystallisirt genau so, wie dieses, bräunt sich bei etwa 230° und schmilzt bei ca. 280°. Es wurde noch des Weiteren charakterisirt durch Ueberführung in den schön krystallisirenden Methyläther, der denselben Schmelzpunkt 246—247° zeigte, wie das früher (diese Berichte 29, 365) beschriebene, aus Aposafranin gewonnene Präparat.

Damit ist der sichere Nachweis geliefert, dass das Hauptproduct der Oxydation von *o*-Amidodiphenylamin mittels Eisenchlorid identisch ist mit Anilidoaposafranin, also die von Heiler und mir vor 3 Jahren gegebene Auffassung dieses Oxydationsprocesses richtig ist und die Kehrmann'sche sich nicht aufrecht erhalten lässt.

Was nun den zweiten Körper anbetrifft, welcher neben dem BI-Anilidobenzolindulin in geringer Menge entsteht, so unterscheidet sich derselbe hauptsächlich durch seine Schwerlöslichkeit in kaltem Benzol, Alkohol und Aether, dann durch seinen viel höheren Schmp. 258—259°, endlich durch sein charakteristisches, in messinggelben Blättchen krystallisirendes Hydrochlorat. Diese Base zeigt sonst in ihren Reactionen auffallende Aehnlichkeit mit dem Anilidobenzolindon. Ihre Anwesenheit in dem Benzolauszug des Oxydationsproductes ist die Ursache gewesen, dass Heiler und ich den Schmelzpunkt des vermeintlich

einheitlichen Körpers zu hoch gefunden haben. Sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure rothviolet, welche Farbe auch beim Verdünnen mit Wasser erhalten bleibt.

Die mehrmals aus Benzol krystallisirte Base wurde in prächtigen rothen Prismen gewonnen, welche einen schönen stahlblauen Schimmer besitzen.

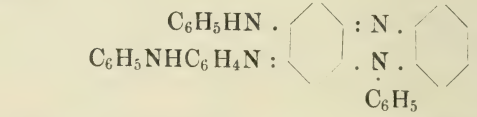
Die bei 140° getrocknete Substanz gab folgende Zahlen:

Analyse: Gef. Procente: C 81.08, 81.15, 80.72, 80.62.
» » H 5.39, 5.22, 4.99, 5.1.
» » N 13.73, — — —

Sie ist also sauerstofffrei und enthält etwa $1^1/_2$ pCt. Stickstoff weniger und etwa ebenso viel Kohlenstoff mehr als Anilidoaposafranin. Möglicherweise besitzt sie daher die Zusammensetzung $C_{36}H_{27}N_5$, welche für C 81.6; für H 5.1 und für N 13.3 pCt. verlangt.

Da wir nur etwa 3 g dieser Substanz zur Verfügung hatten, können wir kein sicheres Urtheil über ihre Constitution geben. Nur soviel wurde festgestellt, dass sie beim Spalten (4 stündiges Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure unter Druck bei 160 — 170°) ebenfalls 2 Spaltungsproducte giebt, ein alkalilösliches, welches sich als identisch erwies mit Oxybenzolindon (Oxyaposafranon) und ein alkaliunlösliches, welches sich in concentrirter Schwefelsäure grün löst, beim Verdünnen mit Wasser roth werdend. Dieses Spaltungsproduct hat daher grosse Aehnlichkeit mit Anilidoaposafranon, ob aber Identität vorliegt, vermochten wir noch nicht zu entscheiden.

Man könnte versucht sein, in diesem Oxydationsproduct einen Körper:

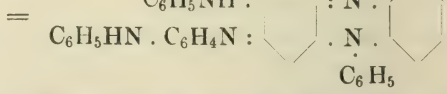


$= C_{36}H_{27}N_5$

zu erblicken, dessen Bildung auf eine secundäre Einwirkung des *o*-Amidodiphenylamins auf das hauptsächlich entstehende Anilidoaposafranin zurückzuführen wäre.

+ *o*-Amidodiphenylamin

Anilidoaposafranin



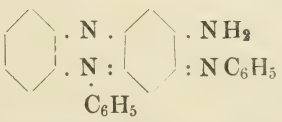
Erwähnt sei noch, dass dieses schwerlösliche Product sich durch Erhitzen auf etwa 200—210° mit einem Gemisch von *o*-Phenylendiamin

und dessen salzsaurem Salz in ein Fluorindin überführen lässt. Die schön blaue Masse löst sich in Alkohol fuchsinroth mit prächtiger violetbrauner Fluorescenz. Welches Fluorindin vorliegt, namentlich ob ein einheitliches, vermochten wir noch nicht zu entscheiden.

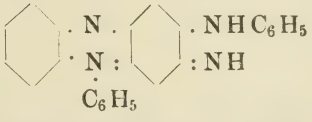
Im Anschluss an die obigen Mittheilungen sei es den Unterzeichneten gestattet, hier ein paar Worte über die Kritik einzufügen, welche kürzlich die HH. Kehrmann und Bürgin unsern Angaben über Fluorindinbildung aus dem Oxydationsproduct des *o*-Amidodiphenylamins haben angedeihen lassen.

Diese Herren betonen besonders [1]), dass bei der Einwirkung von *o*-Phenylendiamin auf das Oxydationsproduct des *o*-Amidodiphenylamins kein Diphenylfluorindin, sondern nur das von uns entdeckte Monophenylfluorindin entstehe. Dies bestätigen wir gern. Bei unserem Versuch, der Diphenylfluorindin als Reactionsproduct ergab, hatten wir, wie in diesen Berichten (28, 300) zu lesen ist, nicht *o*-Phenylendiamin, sondern Phenyl-*o*-phenylendiamin angewendet. Nur in der Einleitung [2]) zu unserer Abhandlung, auf welche in dem betr. Abschnitt hingewiesen ist, steht in Folge eines Schreib- oder Druckfehlers *o*-Phenylendiamin statt Phenyl-*o*-phenylendiamin, und es wäre zu erwarten gewesen, dass der aufmerksame Leser aus der Zusammengehörigkeit der fraglichen Sätze den Irrthum leicht erkannt hätte.

Nach Kehrmann und Bürgin ist die Bildung von Monophenylfluorindin aus *o*-Phenylendiamin und dem Oxydationsproduct von *o*-Amidodiphenylamin für die von ihnen angenommene Constitutionsformel:

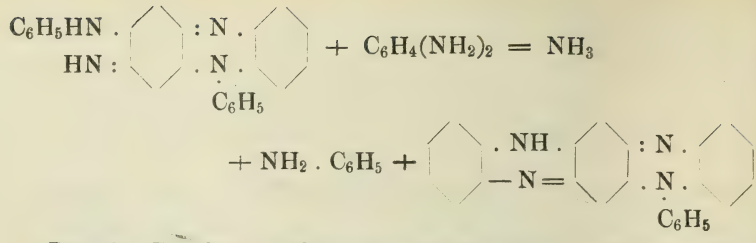


beweisend und sollte demnach aus Anilidoaposafranin



in gleicher Weise Diphenylfluorindin entstehen. Das Anilidoaposafranin sowie der durch Oxydation vom *o*-Amidodiphenylamin entstehende Körper geben aber beim Verschmelzen mit *o*-Phenylendiamin unter Abspaltung von Ammoniak und Anilin gleichmässig Monophenylfluoridin, wie es nach den Ausführungen in der vorausgehenden Abhandlung selbstverständlich ist.

[1]) Diese Berichte 29, 1249, 1251. [2]) Diese Berichte 28, 295.



Dasselbe Resultat erhält man auch, wenn man Anilidoaposafranon mit salzsaurem *o*-Phenylendiamin zusammenschmilzt.

Es ist auch bei diesen Schmelzen keineswegs nöthig, so hohe Temperaturen (250°) wie Kehrmann und Bürgin anzuwenden. Man erhält die Fluorindinsalze direct prächtig krystallisirt, wenn man 1 Th. Anilidoaposafranin resp. Anilidoaposafranon, 1 Th. *o*-Phenylendiamin, 1 Th. salzsaures *o*-Phenylendiamin mit 10—15 ccm Alkohol im Rohre einige Stunden auf 170° erhitzt.

Das bei 100° getrocknete Salz gab.

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{16}N_4HCl$.

Procente: Cl 8.9, N 14.1.

Gef. » » 8.7, » 14.3.

Eine weitere Angabe von Kehrmann und Bürgin bedarf der Berichtigung. Sie behaupten [1]), dass das Monophenylfluorindin sich aus Benzoësäureäther nicht unverändert umkrystallisiren lässt und dass wir die gut stimmende Analyse [2]) des so gereinigten Körpers nur dem Zufall verdanken. Die Umwandlung des Monophenylfluorindins in das benzoylirte Derivat geht jedoch nur ziemlich langsam vor sich und ist durch den Farbenumschlag der Lösung von fuchsinroth in hellrosa deutlich erkennbar. Selbst nach $^1/_2$ stündigem Kochen ist noch unverändertes Monophenylfluorindin vorhanden. Trägt man dagegen den fein gepulverten Körper in den nahezu kochenden Benzoësäureäther ein und filtrirt rasch, so krystallisirt aus dem Filtrat ganz reines Monophenylfluorindin. Selbst bei mehrere Minuten langem Kochen bildet sich nur wenig von der ausserordentlich schwer löslichen Benzoylverbindung, die dann beim Filtriren zurückbleibt.

Otto Fischer und Eduard Hepp.

[1]) Diese Berichte **29**, 1251. [2]) Diese Berichte **29**, 367.

290. P. Friedlaender und H. Rüdt: Untersuchungen über isomere Naphtalinderivate. III.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des technolog. Gewerbemuseums zu Wien.]

(Eingegangen am 1. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

In einer früheren Mittheilung[1]) wurde über Darstellung und Eigenschaften des 1.3-Naphtylendiamins und 1.3-Amidonaphtols berichtet. Letzteres verliert, wie angegeben, bei Einwirkung von Säuren oder Wasser bei höherer Temperatur leicht Ammoniak, doch gelang es nicht, das hierbei vermuthlich entstehende 1.3-Dioxynaphtalin in reinem Zustande in einigermaassen befriedigender Ausbeute zu erhalten. Diese Verbindung ist das einzige noch unbekannte der zehn möglichen Dioxynaphtaline und es schien uns von Interesse, sie näher zu charakterisiren. Die Darstellung aus Amidonaphtol gelang auf folgendem Umweg:

1.3-Amidonaphtol-4-monosulfosäure.

1.3-Amidonaphtol wird bei gewöhnlicher Temperatur mit 3—4 Th. Monohydrat bis zur vollständigen Lösung digerirt, hierauf in Wasser gegossen und die ausfallende Sulfosäure durch Umlösen mit Soda und Ausfällen der filtrirten Lösung mit Salzsäure gereinigt. Dieselbe bildet weisse, in kaltem Wasser sehr schwer lösliche Nadeln, die sich aus heissem Wasser umkrystallisiren lassen. Nach einer Schwefelbestimmung enthält die Verbindung eine Sulfogruppe:

Analyse: Ber. für $C_{10}H_5(NH_2)(OH)(SO_3H)$
Procente: S 13.38.
Gef. » » 13.68.

Die Alkalisalze der Säure sind leicht löslich und zeigen in Lösung eine schwach grünliche Florescenz.

Ueber die Stellung der Sulfogruppe lässt sich aus ihrem Verhalten gegen Wasser und Säuren schliessen, dass derselben jedenfalls die α-Stellung, sehr wahrscheinlich 4, zukommt. Erhitzt man dieselbe nämlich mit ca. 30 Th. Wasser oder sehr verdünnter Schwefelsäure im Rohr ca. 3 Stunden lang auf ca. 120°, so wird die Sulfogruppe, gleichzeitig aber auch NH_2 abgespalten, und es resultirt in befriedigender Ausbeute:

1.3-Dioxynaphtalin (Naphtoresorcin).

Zur Isolirung desselben verfuhren wir in der Weise, dass der Röhreninhalt mit Kochsalz übersättigt und die sich hierbei ausscheidenden glänzenden Blättchen durch zweimalige Umkrystallisirung

[1]) Diese Berichte 28, 1950.

aus wenig Wasser gereinigt wurden. Das so erhaltene Dioxynaphtalin zeigt den constanten Schmp. 124° und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für $C_{10}H_8O_2$.

Procente: C 75.00, H 5.00.

Gef. » 75.31, » 4.88.

Die Substanz löst sich in der Wärme leicht in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig, Aceton, Essigäther, schwierig in Benzol, Toluol; in Ligroïn ist sie unlöslich.

Die alkalische Lösung fluoresirt schwach bläulich grün und ärbt sich an der Luft rasch braun. Die neutral-wässrige Lösung giebt mit Bromwasser eine weisse Fällung, welche sich in Natronlauge dunkelbraun löst; mit einem Tropfen Eisenchlorid entsteht eine weisse Trübung, auf weiteres Zufügen ein gelber flockiger Niederschlag, der sich allmählich braun färbt, mit Kaliumbichromat giebt sie eine dunkelbraune Lösung, mit einem Tropfen Chlorkalklösung eine gelb-rothe Färbung, welche auf weiteren Zusatz wieder verschwindet.

Die Acetylverbindung, erhalten durch $^1/_2$stündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, krystallisirt aus verdünnter Essigsäure in farblosen derben Prismen vom Schmp. 56°.

In seinem Verhalten gegen Phtalsäureanhydrid und wasserentziehende Mittel stellt sich das 1.3-Dioxynaphtalin dem Resorcin an die Seite und unterscheidet sich in charakteristischer Weise von sämmtlichen bisher bekannten Dioxynaphtalinen. — Die Reaction zu einer phtaleïnartigen Verbindung erfolgt nicht so leicht wie beim Resorcin durch blosses Zusammenschmelzen, sondern erfordert den Zusatz von wasserentziehenden Mitteln, wie Chlorzink oder Phosphorsäureanhydrid. Das entstehende Naphtofluoresceïn ist inzwischen in dem Deutschen Reichs-Patent No. 84990 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. beschrieben. Arbeitet man nach der daselbst angegebenen Vorschrift, so erhält man es als dunkel-rothbraune, undeutlich krystallinische Masse von grünlichem Metallglanz, die sich in Wasser kaum löst; in alkalischer Lösung zeigt es eine gelblichgrüne Fluorescenz. Durch vorsichtigen Zusatz von Bromwasser wird das Naphtofluoresceïn in ein Bromderivat übergeführt, das sich in Alkohol mit wesentlich blauerer Farbe und ziegelrother Fluorescenz löst; überschüssiges Bromwasser spaltet die Verbindung auffallend leicht in farblose Producte. In alkoholischer Lösung mit Natronlauge behandelt giebt es ein schwer lösliches Natronsalz, das sich in Alkohol mit kirschrother Farbe löst.

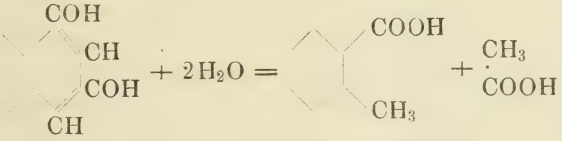
Nitrosodimethylanilin wirkt auf 1.3-Dioxynaphtalin in essigsaurer Lösung unter Bildung eines rothvioletten Farbstoffes ein, der mit concentrirter Salzsäure sich grün färbt. 2.3-Dioxynaphtalin, der-

selben Reaction unterworfen, liefert ein indigblaues Oxazin, dessen Nuance mit Salzsäure nicht verändert wird.

Die Azoderivate des 1.3-Dioxynaphtalins unterscheiden sich von ihren Isomeren in sehr charakteristischer Weise, sowohl in ihrer Nuance, wie auch in ihrem Verhalten bei der Reduction. Sie sind durchgängig auffallend gelb gefärbt und unterscheiden sich nur unbedeutend von den Azoderivaten des Resorcins. Die Combination mit Diazoverbindungen erfolgt in schwach saurer wie in alkalischer Lösung. Die mit Zinkstaub in ammoniakalischer Lösung reducirten Azofarbstoffe enthalten Amidodioxynaphtalin, vermuthlich in 2,1,3-Stellung, das sich bei Gegenwart von Alkali ausserordentlich schnell an der Luft oxydirt. Die ursprünglich farblose Lösung färbt sich auf Filtrirpapier gegossen schnell intensiv dunkelgrün, dann schmutzigbraungrün, eine Reaction, welche auch die Sulfoderivate des 1.3-Dioxynaphtalins theilen und welche gestattet, noch sehr kleine Mengen eines Azoderivates zu erkennen.

o-Toluylsäure.

Sehr charakteristisch für das 1.3-Dioxynaphtalin ist sein Verhalten gegen Natronlauge bei höherer Temperatur; es bildet sich hierbei glatt unter Aufnahme von 2 Mol. Wasser und Abspaltung von Essigsäure *o*-Toluylsäure:



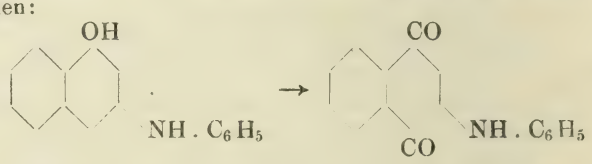
Die Reaction erfolgt am leichtesten beim Erhitzen mit 60 pCt. Natronlauge auf 180—190° während einiger Stunden. Nebenproducte wurden nicht beobachtet; *o*-Toluylsäure resultirt aus der angesäuerten Lösung durch Extraction mit Aether direct in reiner Form und wurde durch ihren Schmp. 105° etc. auf's Schärfste charakterisirt. Auf der gleichen Reaction basirt offenbar die in den Patenten No. 79028 (Kalle & Co.) und 81333, 81281 (Farbwerke Höchst) beschriebene Umwandlung von 1.3-Naphtalindisulfosäure resp. β-Naphtoldisulfosäure G (2,6,8) in Toluylsäure resp. Oxytoluylsäure, in dem eine intermediäre Bildung von 1.3-Dioxynaphtalin resp. 1.3.7-Trioxynaphtalin anzunehmen ist.

Weniger leicht als von wässriger Natronlauge wird 1.3-Dioxynaphtalin von wasserfreiem Aetznatron beim Schmelzen angegriffen. Immerhin ist hiernach die Schwierigkeit, 1.3-Dioxynaphtalin aus 1.3-Naphtalindisulfosäure oder 1.3-Naphtolsulfosäure durch Schmelzen von Alkalien darzustellen, ohne Weiteres verständlich. Dem gegenüber geben Armstrong und Wynne (Proc. Chem. Soc. 1890, 136)

an, beim Schmelzen von 1.3-Naphtalindisulfosäure mit Aetzkali bei 289—300° ein Trioxynaphtalin erhalten zu haben, das aus Wasser in kleinen Schuppen vom Schmp. 120—121° krystallisirt. Eine Bestätigung dieser auffallenden Angabe dürfte jedenfalls von Interesse sein.

Wie zu erwarten, wird bei der Einwirkung von Ammoniak und primären Aminen zunächst die β-Hydroxylgruppe, bei längerer Einwirkung aber auch die α-Hydroxylgruppe durch Ammoniak resp. Ammoniakreste ersetzt. So erhielten wir bei $2^1/_2$stündigem Erhitzen von 1 Th. Dioxynaphtalin mit 4—5 Th. Ammoniak auf 130—140° neben etwas alkaliunlöslichem 1.3-Naphtylendiamin, 3.1-Amidonaphtol isomer mit der früher beschriebenen Verbindung. Dasselbe liefert ein in Salzsäure schwer lösliches salzsaures Salz, ist in Wasser ziemlich schwer löslich und oxydirt sich in Lösung, namentlich in Gegenwart von Alkalien, ausserordentlich schnell unter Braunfärbung. Die Farbe seiner Azoderivate und ihr Verhalten gegen Reductionsmittel ist fast identisch mit der des 1.3-Amidonaphtols.

Kocht man Dioxynaphtalin einige Zeit mit überschüssigem Anilin und entfernt den Ueberschuss des letzteren durch Destillation mit Wasserdampf, so hinterbleibt ein in weissen Nadeln krystallisirendes Phenylamidonaphtol, dessen alkalische Lösung sich in sehr charakteristischer Weise an der Luft verändert. Aus der sich schnell bräunlich färbenden Flüssigkeit scheiden sich violet-rothe Kryställchen ab, welche aus Alkohol in dunkelrothen glänzenden Nädelchen krystallisiren und durch ihren Schmp. (192—193°) und ihr Verhalten gegen Natriumalkoholat (Bildung von Oxynaphtochinon) sich als Naphtochinonanil erwiesen. Die Bildung lässt sich durch folgende Formel ausdrücken:



Sie verläuft anscheinend glatt und quantitativ und wirft ein Licht auf ähnliche Oxydationsvorgänge anderer Amidonaphtole.

1.3-Dioxy-6-monosulfosäure.

Mit derselben Leichtigkeit, mit welcher in 1.3-Amidonaphtol die NH_2-Gruppe eliminirt wird, lassen sich auch einige Sulfoderivate des 1.3-Amidonaphtols in Naphtoresorcinsulfosäuren durch Erhitzen mit Wasser überführen. Wir untersuchten in dieser Richtung eine Amidonaphtolmonosulfosäure, welche sich nach den Angaben des D. R.-P. 82676 durch Einwirkung von concentrirter Kalilauge auf α-Naphtylamin-3.6-disulfosäure darstellen lässt und durch die schwerere Löslichkeit ihres Natronsalzes von der gleichzeitig gebildeten 1.6-Amidonaphtol-3-sulfosäure getrennt werden kann.

Erhitzt man die Säure mit Wasser einige Stunden lang auf ca. 120° im Rohr, so geht sie in Lösung; durch Zusatz von Kochsalz lässt sich daraus ein in Wasser leicht lösliches Natronsalz abscheiden, das aus Sprit in weissen Nädelchen krystallisirt. Die alkalische Lösung desselben zeigt eine smaragdgrüne Fluorescenz. Das Barytsalz, aus dem Natronsalz durch überschüssiges Chlorbaryum dargestellt, bildet leicht lösliche, breite Nädelchen und besitzt die Zusammensetzung: $(C_{10}H_5(OH)_2SO_3)_2Ba$.

Analyse: Ber. Procente: 22.2 Ba.
Gef. » 22.3 »

Die Azoderivate dieser Säure sind rein gelb bis gelbroth und geben die für 1.3-Amidonaphtol charakteristische Farbenreaction bei der Reduction. Das gleiche Verhalten in dieser Hinsicht zeigt endlich auch die sogen.

Gelbsäure (1.3-Dioxynaphtalin-5.7-disulfosäure).

Diese Säure bildet sich nach der Patentbeschreibung 79057, 80474 neben einer isomeren beim Schmelzen von Naphtalintetrasulfosäure mit Aetznatron bei ca. 200° und kann mittels des sauren Kaliumsalzes isolirt werden. Wir stellten aus demselben das neutrale Baryumsalz her, welches in Wasser ziemlich schwer löslich ist und in weissen wasserfreien Nadeln von der Zusammensetzung: $C_{10}H_4(OH_2)(SO_3)_2Ba$.

Analyse: Ber. Procente: 33.10.
» Gef. » 29.52.

Den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. und L. Cassella & Co. sagen wir für die uns zur Verfügung gestellten Naphtalinderivate auch an dieser Stelle unsern besten Dank.

Berichtigung.

Jahrgang 29, Heft 9, S. 1446, Z. 13 v. u. lies: »C 66.67« statt »66.97.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S, Stallschreiberstr 45/46.

Protocoll
der ausserordentlichen General-Versammlung
vom 19. Juni 1896.

Vorsitzender: Hr. E. Fischer, Vice-Präsident.

Der Vorsitzende erläutert nochmals eingehend die in den beiden Rundschreiben vom Februar und April 1896 den Mitgliedern ausführlich bekannt gegebenen Gründe, welche den Vorstand veranlasst haben, das chemische Centralblatt für die Gesellschaft zu erwerben und die weitere Bearbeitung des bekannten Handbuches der organischen Chemie von Beilstein in Aussicht zu nehmen. Um dem Vorstande zu ermöglichen, diese Unternehmungen in's Werk zu setzen, seien einige Statutenveränderungen nothwendig geworden, welche der Vorstand rechtzeitig beantragt habe und welche der Beschlussfassung der heutigen ausserordentlichen General-Versammlung unterliegen.

Der Schriftführer verliest darauf die von dem Vorstande beantragten Statutenveränderungen, welche wie folgt lauten:

Dem § 2 der Statuten statt der bisherigen die folgende Fassung zu geben:

§ 2.

»Die Gesellschaft wird diesen Zweck durch alle ihr zu Gebote stehenden Mittel zu erreichen suchen, namentlich durch Veranstaltung regelmässiger Sitzungen, in welchen wissenschaftliche Vorträge gehalten sowie die Ergebnisse neuer Forschungen mitgetheilt und besprochen werden sollen, durch Herausgabe einer wissenschaftlichen Vereinszeitschrift, durch *andere gemeinnützliche chemische und besonders literarisch-chemische Unternehmungen* und endlich durch Beschaffung einer Bibliothek zur Benutzung für die Mitglieder.«

Dem § 8, Absatz 1 und 4 statt der bisherigen die folgende Fassung zu geben:

§ 8.

»Jedes ordentliche und jedes ausserordentliche Mitglied zahlt jährlich einen Beitrag, welcher *hinfort* 20 ℳ beträgt. Ausserdem zahlt zur

Zeit jedes in Berlin oder in den unmittelbar angrenzenden Gemeindebezirken wohnende ordentliche Mitglied zur Bestreitung der Kosten für das Sitzungslocal u. s. w. und jedes ausserhalb des deutsch-österreichischen Postverbandes wohnende ordentliche wie ausserordentliche Mitglied wegen der höheren Postgebühren einen jährlichen Beitrag von 5 *M*.

Durch Zahlung eines einmaligen Beitrages von 500 *M* an die Gesellschafts-Kasse werden die Mitglieder von der Zahlung *der oben bezeichneten* Beiträge dauernd entbunden.«

Anmerkung. Die beantragten Zusätze bezw. Abänderungen sind durch cursiven Druck ausgezeichnet.

An der Discussion über die beantragten Statutenveränderungen betheiligen sich die HHrn. Fischer, Hirsch, Holtz, Jaffé, Lepsius, Liebermann, Marckwald, Martius, Sachse, Tiemann und Wichelhaus. Hr. Jaffé ebenso wie die HHrn. Marckwald und Sachse werfen die Frage auf, ob Amendements zu den von dem Vorstande beantragten Statutenveränderungen von den in der ausserordentlichen General-Versammlung Anwesenden gestellt werden können. Der Syndikus, Hr. Justizrath von Simson, beantwortet die Frage dahin, dass juristische Bedenken der aus der Mitte der Versammlung erfolgenden Amendirung der vom Vorstande gestellten Anträge nicht entgegenstehen. Dagegen machen die HHrn. Fischer, Holtz, Liebermann und Tiemann auf die grossen Bedenken aufmerksam, welche darin liegen, dass eine ausserordentliche General-Versammlung, die naturgemäss von einer nur begrenzten Anzahl von ordentlichen Mitgliedern besucht werden kann, Anträge des Vorstandes wesentlich modificirt, welche aus einer Erörterung zwischen dem Vorstande und weiten competenten Kreisen der über 3000 Mitglieder zählenden Deutschen chemischen Gesellschaft hervorgegangen sind. Wenn die Anträge des Vorstandes in vorliegender Form die Billigung der General-Versammlung nicht fänden, würde es vielmehr zweckmässiger sein, dieselben einfach abzulehnen und neue Anträge zu stellen, damit darüber vor der endgültigen Beschlussfassung durch eine von Neuem zu berufende ausserordentliche General-Versammlung die Ansichten auch der zahlreichen auswärtigen Mitglieder eingeholt werden können.

Schliesslich beantragt Hr. Jaffé, aus § 2 in der Fassung, welche er nach dem Vorschlage des Vorstandes in Zukunft haben sollte, das Wort: »gemeinnützliche« zu streichen.

Die Präsenzliste weist die Anwesenheit von 50 ordentlichen Mitgliedern auf.

Es wird zunächst über § 2 abgestimmt, in der Fassung wie sie vom Vorstande vorgeschlagen worden ist. Derselbe wird mit 39 gegen 8 Stimmen angenommen und dadurch zugleich das Amendement des Hrn. Jaffé abgelehnt.

Die darauf folgende Abstimmung über § 8 ergiebt eine Majorität von 46 gegen 2 Stimmen.

Der Vorsitzende constatirt, dass damit die vom Vorstande beantragten Statutenveränderungen angenommen worden sind und schliesst die Versammlung gegen $9^1/_2$ Uhr.

Der Vorsitzende: E. Fischer. Der Schriftführer: F. Tiemann.

Sitzung vom 22. Juni 1896.

Vorsitzender: Hr. H. Landolt, Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende begrüsst das Ehrenmitglied der Gesellschaft, Hrn. Prof. Dr. J. H. van 't Hoff, der zum ersten Male als einheimisches Mitglied Sitzungen beiwohnt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden verkündet die Herren:

Attema, J. J., Groningen;
Servat, Prof. Dr. F., Santiago;
Deut, Fr., München;
Krüger, Dr. Paul, Holzminden;
Maas, Ph., Philadelphia;
Coggeshall, Dr. G. W., Wheeler, P. M., } Cambridge;
Tuthill, J. B. T., Salem.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Kinney-Drake, Charles N., University des Moines, Iowa, U. S. A. (durch F. Lengfeld und A. Smith);
Schranzhofer, Franz, k. k. Staats-Oberrealschule, Steyr, Ob.-Oesterreich (durch G. Goldschmidt und A. Kirpal);
Borosini, August von, Dieck, Willi, Eiermann, Karl, Heidelbach, Rudolf, Reiss, Rudolf, } Chem. Labor. der Universität Lausanne (durch H. Brunner und H. Kunz-Krause);

Schmook, Hugo, XIII, Feldgasse 13,
Kudernatsch, Richard, III/4, Aspangstrasse 11,
Stritar, Milan Josef, XVIII/2, Herbeckstr. 84,
} Wien (durch J. Herzig und R. Wegscheider);
Lilienfeld, Moritz, Inrowica, via Tarnopol, Galizien,

Rabinowitsch, Elias, Laborat. der Techn. Hochschule, Charlottenburg (durch O. N. Witt und R. Lesser);

Fulda, Dr. Hugo Ludwig, Schwarzenbergstr. 8, Wien I, (durch P. Jacobson und K. Auwers);

Middleton, E.,
Schwärtzlin, A.,
Hagenbach, R.,
Dietschy, R.,
Bartsch, W.,
Sternberg, W.,
Schaak, M.,
Seel, E.,
} Chem. Institut der Universität Strassburg i. E. (durch R. Fittig und E. Erlenmeyer).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

773. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Hrgbn. von F. B. Ahrens. I. Bd. 4. Heft: Martin Mugdan: Argon und Helium, zwei neue gasförmige Elemente. Stuttgart 1896.

785. Huxley, Thos. H. Ueber nähere Kenntniss von den Ursachen der Erscheinungen in der organischen Natur. Uebers. von C. Vogt. 2. Aufl. Bearb. von Fritz Braem. Braunschweig 1896.

786. Bodländer, G. Lehrbuch der Chemie. I. Band: Anorganische Chemie. Stuttgart 1896.

787. Mohr's (Friedrich) Lehrbuch der chemisch-analytischen Titrirmethode, von Alexander Classen. 7. Aufl. Braunschweig 1896.

Der Vorsitzende:
H. Landolt.

Der Schriftführer:
I. V.
W. Will.

Mittheilungen.

291. Gust. Komppa: Versuche zur synthetischen Darstellung der Camphoronsäure und ihrer Abkömmlinge.

[Erste Mittheilung.]

(Eingegangen am 1. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Schon seit längerer Zeit mit den synthetischen Versuchen in der Campherreihe beschäftigt, bin ich zu der Ansicht gekommen, dass eine Säure, die die von Bredt angegebene Formel der Camphersäure, resp. Norcamphersäure besitzen sollte, durch die bis jetzt bekannten Reactionen nicht oder wenigstens erst nach ungewöhnlich grossen Schwierigkeiten zu erhalten wäre. Zu demselben Resultate sind auch andere Fachgenossen, wie die HH. Auwers, Perkin jun., A. Meyenberg etc., die sich mit dem gleichen Thema beschäftigt haben, gekommen, wie ich meistens auf Privatwegen erfahren habe. Ich habe daher angefangen, Versuche anzustellen, um die Bredt'sche Camphoronsäure synthetisch zu erhalten, da das Verhältniss zwischen den Constitutionen der Camphoronsäure und Camphersäure schon ziemlich sichergestellt ist. Zu diesem Zwecke beabsichtigte ich, Bromtrimethylbernsteinsäureester auf Natriummalonsäureester einwirken zu lassen:

$$\begin{matrix}(CH_3)_2C.COOC_2H_5\\ CH_3.\dot{C}.COOC_2H_5\\ \quad Br\end{matrix} + NaCH(COOC_2H_5)_2 = \begin{matrix}(CH_3)_2C.COOC_2H_5\\ CH_3.\dot{C}.COOC_2H_5\\ \quad CH(COOC_2H_5)_2\end{matrix} + NaBr,$$

um aus dem so erhaltenen Ester dann durch Verseifung und Kohlensäureabspaltung die Camphoronsäure zu erhalten:

$$\begin{matrix}(CH_3)_2C.COOC_2H_5\\ CH_3.\dot{C}.COOC_2H_5\\ \quad CH(COOC_2H_5)_2\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}(CH_3)_2C.COOH\\ CH_3.\dot{C}.COOH\\ \quad CH_2.COOH.\end{matrix}$$

Bei der Bromirung der Trimethylbernsteinsäure erhielt ich aber Resultate, über welche ich später berichten will, welche mich zwangen, eine andere Methode zur Darstellung der Bromtrimethylbernsteinsäure resp. deren Ester ausfindig zu machen. Zu diesem Zwecke habe ich erst Oxytrimethylbernsteinsäure synthetisch darzustellen versucht, um dann das Hydroxyl durch Halogen zu ersetzen. Ich erhielt nun wirklich die genannte Oxysäure in ziemlich guter Ausbeute durch

Addition von nasc. Blausäure zum Dimethylacetessigester und Verseifung des entstandenen Oxynitrils mit conc. Salzsäure:

$$\begin{array}{c} CH_3CO \\ (CH_3)_2C\,.\,COOC_2H_5 \end{array} \xrightarrow{(HCN)} \begin{array}{c} OH \\ CH_3C\,.\,CN \\ (CH_3)_2C\,.\,COOC_2H_5 \end{array} \xrightarrow{(HCl)} \begin{array}{c} OH \\ CH_3\,.\,C\,.\,COOH \\ (CH_3)_2C\,.\,COOH. \end{array}$$

Diese Säure, die ich nun zusammen mit Hrn. Stud. A. Bergroth genauer untersucht habe, ist auch deshalb von besonderem Interesse, weil Tiemann[1]) im vorigen Jahre dieselbe Säure unter den Oxydationsproducten des Pinens, resp. der Pinonsäure und α-Campholensäure, zu erhalten glaubte. Hr. Tiemann hält auch die von J. Kachler[2]) bei der Oxydation des Camphers erhaltene Säure »$C_7H_{10}O_5$ oder $C_7H_{12}O_5$« für Oxytrimethylbernsteinsäure. Es wäre jetzt sehr leicht, die Tiemann'sche Säure — durch Darstellung der gut charakterisirten Derivate der Säure, insbesondere durch das Tolil, dessen Acetylderivat oder durch das Anil — mit meiner synthetischen Säure zu identificiren.

A. Bergroth und Gust. Komppa: Ueber Oxytrimethylbernsteinsäure, $\begin{array}{l} (CH_3)_2C\,.\,COOH \\ CH_3 \\ OH \end{array}\!\!>C\,.\,COOH$.

Bei der Darstellung der Oxytrimethylbernsteinsäure erhielten wir die beste Ausbeute durch folgendes Verfahren: In einer starkwandigen Flasche wurden 18 g Dimethylacetessigester in ca. 40 g Aether gelöst, diese Lösung mit 9.2 g ($1^1/_4$ Mol.) pulv. Kaliumcyanid (98 bis 99 pCt.) versetzt und zu dieser mit Eis abgekühlten Mischung 11.4 ccm 37 pCt. ($1^1/_4$ Mol.) Salzsäure in kleinen Portionen zugefügt und jedesmal tüchtig umgeschüttelt. Die fest verschlossene Flasche lässt man dann ca. eine Woche stehen. Die ätherische Lösung wird abgegossen und noch einmal mit denselben Quantitäten Kaliumcyanid und Salzsäure auf gleiche Weise behandelt.

Die abgegossene ätherische Lösung wird jetzt unter Abkühlung mit ca. zweifacher Menge conc. Salzsäure versetzt, über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und erst darauf in einem mit langem Luftkühler versehenen Kolben auf dem Wasserbade allmählich einen ganzen Tag erhitzt, am Ende im Wasserbade eingesenkt. Die Lösung wurde dann auf dem Wasserbade ganz zur Trockne eingedampft und in einem Soxhlet-Apparat mit Aether extrahirt. Nach dem Abdestilliren des Aethers wurde die zurückgebliebene rohe Säure in heissem Wasser gelöst, durch Filtriren von etwas ungelöstem Oel befreit und die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft. Im Vacuum über Schwefelsäure erstarrt sie zu einer

[1]) Diese Berichte 28, 1351 und 2173. [2]) Ann. d. Chem. 191, 153.

gelblichen Krystallmasse, die 13.7 g wog und schon aus ziemlich reiner Oxytrimethylbernsteinsäure bestand, da das aus derselben durch Lösen in Ammoniak und Fällen mit Silbernitrat dargestellte Silbersalz mit der Theorie gut übereinstimmende Werthe gab.

Analyse: Ber. für $C_7H_{10}O_5Ag_2$.

Procente: Ag 55.38.

Gef. » » 55.34.

Ganz rein erhält man sie durch mehrmalige Umkrystallisation aus kochendem Essigäther, wobei jedoch sehr viel Material verloren geht. Auch ist die ganze Operation ungewöhnlich zeitraubend. Zweckmässig ist es auch, bei der Krystallisation leicht kochendes, trocknes Ligroïn tropfenweise zuzufügen. So dargestellt bildet sie wasserhelle rhombische Krystalle, deren Schmelzpunkt mit der Schnelligkeit des Erhitzens auf folgende Weise variirt: 10 Sec. pro 1° 155—156° und 5 Sec. pro 1° 158—159° [1]). Beim Erhitzen im Capillarrohr scheint sie bei ca. 190—200° Wasser abzuspalten, dies geschieht aber nicht bei einer genau bestimmbaren Temperatur.

Tiemann (loc. cit.) giebt für die aus Benzol umkrystallisirte Säure den Schmelzpunkt 141° an und Kachler'sche (l. c.) aus Wasser umkrystallisirte Säure schmolz bei 145°. Aus Wasser bekommen wir wieder eigenthümlich in kugeligen Aggregaten vereinigte rhombische Tafeln, die höchstens bei 156—157° (5″ pro 1°) schmelzen, und nicht »kugelige Aggregate sehr feiner Nadeln« wie Kachler. Weiter hat Kachler angegeben, dass die Baryumsalzlösung seiner Säure mit Kupferacetatlösung eine Fällung giebt; wir haben dagegen weder aus dem Ammoniumsalz noch aus dem Baryumsalz unserer Säure mit demselben Fällungsmittel einen Niederschlag erhalten, und da die obengenannten Verfasser keine weitere Charakterisirung ihrer Säuren gegeben haben [2]), kann man nicht mit Sicherheit sagen, ob die drei Säuren identisch sind oder nicht.

---

[1]) Wir haben später, als das Manuscript schon fertig lag, die Beobachtung gemacht, dass der Schmelzpunkt nach einigem Stehen sinkt, so schmolz z. B. die obige Säure nach zwölfstündigem Verweilen im Exsiccator bei 151° (10′ pro 1°), obgleich die ausgeführte Analyse keinen Unterschied in der Zusammensetzung bemerken liess. Nach noch längerem Stehen sank der Schmelzpunkt noch mehr. Auch kam es einigemal vor, dass eine Säure höher vor einer Umkrystallisation aus Essigsäure schmolz, als nach derselben. Vorläufig glauben wir, dass diese Abnormität auf einer minimalen Anhydrisirung beruht, was bei einer Säure mit so vielen Alkylgruppen leicht verständlich ist. Wir werden diese Verhältnisse künftig genauer untersuchen.

Die schon ziemlich reine Säure kann man noch bequemer als aus Essigäther aus heissem Wasser umkrystallisiren, trotzdem sie darin so leicht löslich ist, wie wir auch später gefunden haben.

[2]) Tiemann fügt indessen hinzu, dass seine Säure mit Jodwasserstoffsäure erhitzt Trimethylbernsteinsäure giebt.

Analyse: Ber. für $C_7H_{12}O_5$.

Procente: C 47.73, H 6.82.

Gef. » » 47.55, » 6.60.

Die Oxytrimethylbernsteinsäure ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und in heissem Essigäther, etwas schwerer in kaltem Essigäther und Aether, sehr schwer löslich in heissem Benzol und unlöslich in Ligroïn.

Die Lösung des Ammoniumsalzes, welches letztgenannte in Wasser sehr leicht löslich ist und flache, concentrische Nadeln bildet, giebt:

mit Silbernitrat einen weissen, amorphen Niederschlag, welcher in kaltem ebenso wie in heissem Wasser unlöslich ist. Durch Kochen mit Wasser wird er zersetzt;

mit Kupferacetatlösung keine;

mit Kupfersulfatlösung dagegen nach einiger Zeit eine blaugrüne, krystallinische Fällung;

mit Eisenchlorid nach kurzer Zeit eine gelbbraune, gallertartige Masse;

mit Calciumchlorid weder in der Kälte noch in der Hitze eine Fällung;

mit Bleinitratlösung in der Kälte keine, nach dem Aufkochen aber einen weissen krystallinischen, schwer löslichen Niederschlag. Diese ist die meist charakteristische, qualitative Reaction der Oxytrimethylbernsteinsäure.

Calciumsalz. Die wässrige Lösung der Säure wurde mit überschüssigem Calciumcarbonat erwärmt und längere Zeit stehen gelassen. Das Filtrat giebt nach dem Concentriren und Kochen einen weissen Niederschlag von der Formel $C_7H_{10}O_5Ca + {}^1/_2H_2O$.

Analyse: Ber. für $C_7H_{10}O_5Ca + {}^1/_2H_2O$.

Procente; H_2O 4.04.

Gef. » » 4.16, 4.10.

Calciumbestimmung: Ber. für $C_7H_{10}O_5Ca$.

Procente: Ba 18.60.

Gef. » » 18.35.

Das Salz ist unlöslich in Wasser, geht aber nach längerer Berührung damit in Lösung, wobei es offenbar Krystallwasser aufnimmt und in ein leicht lösliches, mehr Krystallwasser enthaltendes Salz übergeht. Lässt man dagegen das Filtrat langsam abdunsten, so trocknet es nur zu einer spröden, glasigen Masse ein, welche in Wasser sehr leicht löslich ist.

Einwirkung des Acetylchlorids auf die Säure.

Lässt man die Säure längere Zeit mit dem Acetylchlorid im Ueberschuss stehen oder kocht man sie damit eine kürzere Zeit,

dampft dann das überschüssige Acetylchlorid und die gebildete Essigsäure im Vacuum ab und kocht den pulverisirten Rückstand mehrmals mit Ligroïn aus, so krystallisiren beim Erkalten aus der Ligroïnlösung schöne flache concentrische Nadeln. Der neue Körper schmilzt bei 68° und ist ein acetylirtes Anhydrid:

$$\begin{array}{l} (CH_3)_2 . \underset{\cdot}{C} . CO \\ \quad CH_3 . \underset{\cdot}{C} . CO \\ \qquad\quad O\,CO\,CH_3 \end{array} > O.$$

Analyse: Ber. für $C_7H_{10}O_4$ (gew. Anhydrid).
Procente: C 53.16, H 6.33.

Ber. für $C_9H_{12}O_5$ (Acetylanhydrid).
Procente: C 54.00, H 6.00.
Gef.: » » 54.14, » 5.86.

Dass dem Körper die angeführte Constitution wirklich zukommt, haben wir auch dadurch bewiesen, dass er durch Behandlung mit *p*-Toluidin in Benzollösung in eine Verbindung übergeht — welche nach Untersuchungen von Anschütz und Auwers eine Tolilsäure sein muss — die beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt in das Acetylderivat des *p*-Tolils vom Schmelzp. 131° (siehe weiter unten):

$$\begin{array}{l} (CH_3)_2 . \underset{\cdot}{C} . CO \\ \quad CH_3 . \underset{\cdot}{C} . CO \\ \qquad\quad O\,CO\,CH_3 \end{array} > N\,C_6H_4 . CH_3 \text{ übergeht.}$$

Beim Auslaugen des Einwirkungsproductes von Acetylchlorid auf die unreine Säure mit heissem Ligroïn (siehe oben) erhielten wir einen Rückstand, der aus heissem Wasser umkrystallisirt feine Nädelchen bildet, die bei 142° schmelzen. Der gleiche Körper bildet sich auch, wenn man das Einwirkungsproduct von Acetylchlorid auf unreine Säure direct in wenig Wasser giesst und die durch Reiben mit einem Glasstabe erstarrte Masse aus heissem Wasser krystallisirt. Dabei geht wohl das zugleich entstandene Acetylanhydrid ganz einfach in die ursprüngliche Säure über, welche in der Mutterlauge bleibt, wogegen nur der neue Körper auskrystallisirt. Bei der Analyse hat der Körper folgende Werthe gegeben:

Analyse: I. Gef. Procente: C 54.30, H 6.5.
II. » » » 54.80, » 6.8.

Was der Körper für eine Zusammensetzung besitzt, haben wir noch nicht ermittelt; aus ganz reiner Säure entsteht aber davon garnichts. In Sodalösung löst er sich leicht — jedoch ohne Kohlendioxydentwicklung — und wird aus dieser Lösung unverändert ausgefällt. Er scheint auch unverändert destillirbar zu sein.

Das Anil, $\begin{matrix}(CH_3)_2 . C . CO \\ CH_3 . C . CO \\ OH\end{matrix} > N . C_6H_5$,

wurde dargestellt durch Kochen der Oxysäure mit überschüssigem Anilin. Nach dem Verreiben der erstarrten Masse mit verd. Salzsäure und einmaligem Umkrystallisiren aus sehr verdünntem Alkohol besass die Substanz schon einen constanten Schmelzpunkt 145°.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{15}NO_3$.

Procente: N 6.01.
Gef. » » 6.40.

Das Anil bildet kleine Nadeln, die in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ausser Wasser und Ligroïn leicht löslich sind.

p-Tolil, $\begin{matrix}(CH_3)_2 . C . CO \\ CH_3 \quad | \\ HO > C . CO\end{matrix} > NC_6H_4 . CH_3$.

Durch Kochen der Oxytrimethylbernsteinsäure mit *p*-Toluidin bis kein Wasser mehr abgeht, und durch Verreiben mit verd. Salzsäure erhält man das Tolil, welches aus Alkohol umkrystallisirt schöne Nadeln bildet, die bei 185° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{17}O_3N$.

Procente: C 68.02, H 6.88.
Gef. » » 67.77, » 6.86.

Behandelt man das *p*-Tolil in der Kälte oder Wärme mit überschüssigem Acetylchlorid, so erhält man einen aus heissem Alkohol sehr schön krystallisirenden Körper — flache Nadeln — der bei 131° schmilzt und ein acetylirtes *p*-Tolil[1]) ist, von der Formel:

$\begin{matrix}(CH_3)_2 . C . CO \\ CH_3 . C . CO \\ OCOCH_3\end{matrix} > NC_6H_4 . CH_3$.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{19}O_4N$.

Procente: C 66.44, H 6.57.
Gef. » » 66.05, » 6.63.

Die beiden letztgenannten Körper sind in kaltem Alkohol schwer, in heissem viel leichter löslich (doch schwieriger löslich als das Anil), die sehr leicht krystallisiren und die man auch aus sehr unreiner Säure durch einmaliges Krystallisiren aus Alkohol vollkommen rein erhält. Sie sind daher für den Nachweis und für die Identificirung

---

[1]) Nachschrift. Die Einwirkung von Alkalien auf das Acetyltolil (131°) hat etwas eigenthümliche Resultate gegeben, welche Reaction, ursprünglich auf Bitte des Hrn. K. Auwers ausgeführt, später genauer verfolgt wird, da sie bis jetzt nur ganz oberflächlich untersucht ist.

der Oxytrimethylbernsteinsäure ganz besonders geeignet. Auch die Ueberführung des Tolils in dessen Acetylverbindung geht sehr leicht von statten.

Bei dem Esterificiren der Säure mit Salzsäure und Alkohol, auch nach E. Fischer's neuer Methode, habe ich bis jetzt schlechte Ausbeuten bekommen, welche in Anbetracht der Anhäufung mehrerer Alkyle und der Oxygruppe leicht verständlich ist, weshalb ich die Esterification durch Einwirkung von Aethyljodid auf das Silbersalz ausgeführt habe. Ueber diese und die Substitution des Hydroxyls mit Halogen und dessen weitere Einwirkung auf Malonsäureester resp. auf Cyanessigäther und Malonitril werde ich in nächster Mittheilung berichten.

Helsingfors. Laboratorium des Polytechnicums.

292. Erwin Rupp: Ueber die perhalogenirten Phtalsäuren und das Hexajodbenzol.

(Eingegangen am 13. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Bekanntlich liefert die Tetrachlorphtalsäure, obwohl sie als di-orthosubstituirte Säure durch Alkohol und Salzsäure schwer esterificirbar sein sollte, mit diesen Agentien schon in der Kälte einen Monoester. Sie nimmt dadurch eine Ausnahmestellung ein, welche von V. Meyer durch ihre Neigung zur Anhydridbildung erklärt worden ist.

Es schien nun von Interesse die perhalogenirten Tere- und Isophtalsäuren in gleicher Weise zu untersuchen; da sie keine Anhydride bilden, war hier ein normales Verhalten, d. h. Ausbleiben der Esterbildung, zu erwarten.

Ich habe diese Säuren auf Veranlassung von Hrn. Geheimrath Victor Meyer dargestellt und auf ihr Verhalten untersucht.

In der That geben dieselben mit Salzsäure und Alkohol keine Ester.

Gleichzeitig stellte ich auch die noch nicht beschriebene Tetrajod-*o*-phtalsäure dar, welche analog der Chlorphtalsäure Ester liefert.

Tetrabromterephtalsäure, $C_6Br_4{<}^{COOH\ 1}_{COOH\ 4}$, wurde gewonnen durch Oxydation von Tetrabrom-*p*-xylol. Die allgemein üblichen Verfahren vermochten keine oder eine nur sehr unvollständige Umwandlung des Bromxylols herbeizuführen, diese verlief hingegen in gewünschter Weise mittels einer combinirten Oxydationswirkung von Kaliumpermanganat und Salpetersäure.

3 g Tetrabrom-*p*-xylol werden mit 2 g Kaliumpermanganat und 30 ccm Salpetersäure vom spec. Gew. 1.15 — 1.20 6 bis 8 Stunden lang im Bombenrohr auf 180° erhitzt, wonach der Körper in nadelig krystallisirte Säure verwandelt und das Mangan als Nitrat in Lösung gegangen ist. Die Temperatur bedarf einer sorgfältigen Regulirung da eine Erhöhung derselben Zerstörung der Substanz zur Folge hat.

Die so erhaltene Tetrabromterephtalsäure wird durch Lösen in Alkali, Filtration und Wiederfällung mit Salzsäure von Spuren unveränderten Bromxylols getrennt, und aus viel siedendem Wasser umkrystallisirt.

Sie bildet feine, oft centrisch aggregirte Nadeln, löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, nahezu unlöslich in kaltem Wasser und Benzol. Sie schmilzt bei annähernd 300° unter Zersetzung.

Analyse der Säure und des Ag-Salzes:

Ber. Procente: Br 66.39, Ag 31.03.
Gef. » » 66.10, » 30.82.

Esterificationsversuch: 1 g der Säure nach E. Fischer mehrere Stunden mit 3procentigem Salzsäure-Methylalkohol gekocht und mit Soda behandelt, ergab einen Aetherauszug, welcher beim Verdampfen 3 mg (= 0.3 pCt.) festen Rückstand hinterliess. Das Silbersalz der wiedergewonnenen Säure lieferte einen Silberwerth von 30.44 pCt. (Tetrabromterephtalsäure = 31.03 pCt.). — Neutraler und saurer Ester waren somit nicht, oder höchstens spurweise gebildet.

Einfacher, wenn auch in geringer Ausbeute, lässt sich die Tetrabromterephtalsäure nach dem Juvalta'schen Halogenirungsverfahren[1]), durch directe Bromirung von Terephtalsäure in rauchend-schwefelsaurer Lösung gewinnen. Als günstige Versuchsbedingungen ergaben sich folgende:

5 g Terephtalsäure werden in 40 g rauchender Schwefelsäure von nachher zu besprechendem Anhydridgehalt gelöst, mit 20 g Brom sowie 0.5 g Jod versetzt und am aufgeschliffenen Rückflusskühler im Oelbade auf 65° erhitzt, wobei das Brom unter lebhafter Entwicklung von Schwefligsäure-Anhydrid allmählich verschwindet.

Die Temperatur wird im Verlauf von 5 Stunden auf 170° erhöht, schliesslich noch für kurze Zeit auf 200° gebracht, bis sich nur noch minimale Entwicklung von Schwefligsäure-Anhydrid bemerkbar macht.

Die Bildung der Tetrabromterephtalsäure lässt sich folgendermaassen interpretiren:

$$C_6H_4(COOH)_2 + 4\,Br + 4\,SO_3 = C_6Br_4(COOH)_2 + 2\,H_2SO_4 + 2\,SO_2.$$

Das nach dem Erkalten durch Eingiessen in Wasser zur Abscheidung gebrachte Reactionsproduct enthält indess reichliche Mengen

[1]) Friedländer, Fortschritte der Theerfarbenfabrication 2, 93.

niedriger bromirter Terephtalsäuren und ca. 5 pCt. eines in Natronlauge unlöslichen Körpers, der als Hexabrombenzol identificirt werden konnte. Der Bromgehalt des so erhaltenen Säuregemenges betrug 64.82 pCt. (berechnet auf $C_6Br_4(COOH)_2 = 66.39$ pCt.).

Versuche, die nieder bromirten Säuren durch stärkere oder länger andauernde Erhitzung zu perbromiren, scheitern an der dann überwiegend auftretenden Bildung von Hexabrombenzol. Die Verwendung einer stärkeren Schwefelsäure hat Verkohlung der Terephtalsäure zur Folge, wie überhaupt das Gelingen der Reaction im Wesentlichen vom richtigen Concentrationsgrade der Schwefelsäure abhängt. Dieselbe wird zweckmässig durch entsprechende Verdünnung der im Handel erhältlichen festen Pyroschwefelsäure mit 80 pCt. Anhydridgehalt hergestellt, indem man zu 100 Theilen der geschmolzenen Säure ca. 55 g käufiche concentrirte Schwefelsäure setzt.

Die Trennung der Terephtalsäure von niedriger bromirten Säuren gelingt in einfachster Weise durch das Esterifications-Verfahren.

An solchen Säuren können vorliegen: Monobromterephtalsäure, 3 Dibromterephtalsäuren und Tribromterephtalsäure.

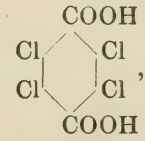
Nach dem Estergesetz geben bei der Veresterung mit Salzsäure-Methylalkohol: Monobrom- und 2 Dibromsäuren neutrale Ester, eine Di- und die Tribromsäure saure Ester, die Tetrasäure bleibt unverändert. Bei der Behandlung des Esterificationsgemisches mit Soda bleiben die neutralen Ester ungelöst und können abfiltrirt werden, während die sauren Ester und unveränderte Tetrabromterephtalsäure in Lösung gehen.

Man fällt mit Salzsäure, trocknet den Niederschlag und extrahirt ihn mit kleinen Mengen kalten Benzols, worin die sauren Ester grösstentheils löslich sind, die Tetrabromterephtalsäure hingegen nur spurenweise. Letztere wird hierauf ein- bis zweimal aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt.

Analyse der so dargestellten Säure:

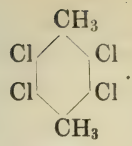
Ber. Procente: Br 66.39.
Gef. » » 65.94.

Die sauren Ester wurden nicht isolirt.

Tetrachlorterephtalsäure, 

,

ist analog der bromirten Säure darstellbar aus *p*-Xylol durch Tetrachlorirung mit nachfolgender Oxydation, und aus Terephtalsäure durch directe Chlorirung.

Darstellung von Tetrachlor-*p*-xylol: 

In eine Lösung von 10 g *p*-Xylol in 100 ccm Chloroform mit Zusatz von 1 g Eisenpulver wird unter Wasserkühlung und Abschluss directer Belichtung ein langsamer Chlorstrom eingeleitet, wobei die Lösung sich allmählich in einen Krystallbrei verwandelt, der im Wesentlichen zunächst aus Dibrom-*p*-xylol (Schmp. 70°) besteht. Mit dem Einleiten von Chlor wird nun noch so lange fortgefahren, bis eine auf Thon abgepresste Probe auf dem Wasserbade nicht mehr erweicht, was nach ca. dreitägigem Einleiten der Fall ist. Die Krystallmasse wird vom Chloroform abgesogen, zur Entfernung von etwaigen Spuren Xylols und flüssigen Monochlorxylols mit geringen Mengen Chloroform nachgewaschen, schliesslich mit Wasser von Eisenchlorid befreit. Mehrstündiges Kochen mit alkoholischer (reiner) Kalilauge ergiebt keine Chlorreaction, aliphatisch chlorirte Xylole liegen somit nicht vor.

Das Tetrachlor-*p*-xylol krystallisirt aus Eisessig in farblosen, seideglänzenden Nadeln, ist leicht löslich in Aether, Benzol, heissem Alkohol und Eisessig. Schmp. 218°.

Analyse: Ber. Procente: Cl 58.19.
Gef. » » 57.96.

Behufs Oxydation werden 2 g Tetrachlor-*p*-xylol mit 2 g Kaliumpermanganat und 40 ccm Salpetersäure von 1.2 spec. Gew. ca. acht Stunden auf 180° in der Bombenröhre erhitzt. Das nadelig krystallisirte Reactionsproduct besteht der Analyse entsprechend aus Tetrachlor-*p*-toluylsäure. Schmp. 212°.

Analyse des Silbersalzes:

Ber. auf Tetrachlortoluylsäure Procente: Ag 26.27.
» » Tetrachlorterephtalsäure » » 41.69.
Gef. » » 25.84.

Die Säure wird in Kalilauge gelöst und so lange in der Wasserbadhitze mit Kaliumpermanganatlösung versetzt, bis die Färbung constant bleibt. Aus dem mit Alkohol entfärbten Filtrate wird die Tetrachlorterephtalsäure mit Salzsäure gefällt.

Nicht aufgeklärte Ursachen lassen zuweilen den (ersten) Oxydationsprocess (in der Bombe) in anderer Weise verlaufen, indem der Chlorkörper zu einer compacten Masse zusammenschmilzt, die in Alkali unlöslich ist und wenig Stickstoff enthält. Die Substanz lässt sich aus Eisessig umkrystallisiren und schmilzt dann inconstant bei 120—140°. Sie wurde nicht näher untersucht.

Die Säure wird durch Krystallisation aus siedendem Wasser in strahlig gruppirten farblosen Prismen erhalten. Sie ist löslich in

Alkohol, Eisessig und Aether, nahezu unlöslich in kaltem Wasser und Benzol. Schmp. 279—281°.

Analyse der Säure und des Ag-Salzes:

Ber. Procente: Ag 41.69, Cl 46.71.
Gef. » » 41.53, » 46.5.

Darstellung aus Terephtalsäure.

5 g Terephtalsäure werden in 25 g rauchender Schwefelsäure von oben erwähnter Concentration gelöst, mit 0.5 g Jod versetzt, im Oelbade auf 50° erwärmt und in mässig raschem Strome getrocknetes Chlor durchgeleitet, das unter reichlicher Nebelbildung absorbirt wird.

Der Process ist folgender:

$$C_6H_4(COOH)_2 + 4\,SO_3 + 8\,Cl = C_6Cl_4(COOH)_2 + 4\,SO_3\,.\,HCl.$$

Im Verlauf von vier Stunden wird die Temperatur auf 120° gesteigert, wobei die Masse krystallinisch verdickt und Chlorjod an die obere Gefässwandung sublimirt. Der Process ist hiermit im Wesentlichen vollendet und wird nach einer weiteren Stunde, während der die Temperatur schliesslich auf 180° erhöht worden ist, unterbrochen.

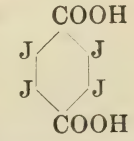
Das erkaltete Reactionsgemisch giesst man in Wasser und trennt durch Lösen in Soda von gebildetem Hexachlorbenzol. Die mit Salzsäure wiedergefällte Chlorterephtalsäure ergab einen Chlorgehalt von 35.47 pCt. (berechnet auf Tetrachlorterephtalsäure = 46.71 pCt.), enthielt also reichliche Mengen nieder chlorirter Säuren, deren Perchlorirung ob der leichten Kohlensäureabspaltung und Bildung von Hexachlorbenzol nicht thunlich ist. Ihre Eliminirung gelingt in der bei der Perbromterephtalsäure angegebenen Weise durch die Esterificationsmethode und wiederholte Krystallisation.

Analyse der Säure und des Ag-Salzes:

Ber. Procente: Cl 46.71, Ag 41.69.
Gef. » » 46.42, » 41.34.

Ein mit 1.8 g der reinen Perchlorterephtalsäure angestellter Esterificationsversuch ergab keinen Ester; Gewicht des ätherischen Verdampfungsrückstandes = 4 mg; Metallwerth des aus der zurückgewonnenen Säure hergestellten Silbersalzes = 41.2 pCt. (Tetrachlorterephtalsäure = 41.69 pCt.)

Tetrajodterephtalsäure,



5 g Terephtalsäure werden in einem geräumigen Erlenmeyer-Kolben mittels 40 g oben beschriebener rauchender Schwefelsäure in Lösung gebracht, im Oelbade auf 100° erhitzt und portionenweise mit 20 g fein gepulvertem Jod versetzt, wobei fortdauernd mit einem

Glasstab agitirt werden muss, um ein Festbacken zu verhindern. Jeder Jodzusatz hat starkes Aufschäumen unter Entwicklung von schwefliger Säure zur Folge:

$$C_6H_4(COOH)_2 + 4\,SO_3 + 4\,J = C_6J_4(COOH)_2 + 2\,H_2SO_4 + 2\,SO_2.$$

Ist alles Jod eingetragen, so wird im Verlauf weiterer 4 bis 5 Stunden unter sehr häufigem Rühren die Temperatur auf 175° gesteigert, bis sich fast keine Schwefligsäure-Bildung mehr bemerkbar macht.

Das erkaltete, mit Wasser abgeschiedene und getrocknete Reactionsproduct wird auf dem Wasserbade erhitzt und schliesslich noch mit verdünnter schwefliger Säure gewaschen, um freies Jod zu entfernen. Auch hier entsteht als Nebenproduct ein in Lauge unlöslicher Körper, der, wie die Analogie vermuthen liess und die Analyse bestätigte, aus Hexajodbenzol besteht.

Die erhaltene Rohsäure ist reich an nieder jodirten Terephtalsäuren, denn die Analyse ergab:

69.01 pCt. Jod (Tetrajodterephtalsäure = 75.82 pCt.)

Letztere lassen sich in der wiederholt erwähnten Weise durch Esterification und mehrmalige Krystallisation aus Eisessig entfernen.

Die Tetrajodterephtalsäure bildet farblose Prismen, ist leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Eisessig, Aether, Benzol und siedendem Wasser.

Aus alkoholischer Lösung verdunstet, bildet sie derbe quadratische Prismen.

Bei 315—320° unter Zersetzung schmelzend.

Analyse der Säure und des Ag-Salzes:

Ber. Proc.: J 75.82, Ag 24.43.
Gef. » » 76.19, » 24.3.

Wiederholte und unter verschiedenen Bedingungen, in der Kälte und bei Siedehitze, mit dreiprocentigem Salzsäuremethylalkohol sowie mit Methylalkohol und strömendem Salzsäuregas angestellte Esterbildungsversuche ergaben keine Spuren von Estern. Die erhaltenen Aetherauszüge verdampften rückstandslos, der Silberwerth des aus der zurückgewonnenen Säure hergestellten Silbersalzes betrug 24.62 pCt. (berechnet auf Tetrajodterephtalsäure = 24.43 pCt.).

Hexajodbenzol.

Der als Nebenproduct bei der Jodirung von Terephtalsäure auftretende alkaliunlösliche Körper entsteht fast ausschliesslich bei lang andauernder hoher Erhitzung des Jodirungsgemisches. Er ist ausgezeichnet durch seine Unlöslichkeit in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln, kann jedoch aus siedendem Nitrobenzol umkrystallisirt werden.

Analyse: Ber. für C_6J_6.

Procente: J 91.36.
Gef. » » 91.45.

Zur Darstellung löst man bequemer 3 g Benzoësäure in 30 g rauchender Schwefelsäure, erhitzt auf 120° und trägt nach und nach, im Laufe von ungefähr ½ Stunde 20 g Jod ein. Nach sechsstündiger Erhitzung auf 180° giesst man in kaltes Wasser ein, trocknet und entfernt überschüssiges Jod durch Erhitzen auf dem Wasserbad.

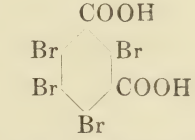
$$C_6H_5 . COOH + 6J + 6SO_3 = C_6J_6 + 3SO_2 + 3H_2SO_4 + CO_2.$$

Jodirte Benzoësäuren werden mittels Alkali in Lösung gebracht, und das restirende Hexajodbenzol umkrystallisirt.

Es bildet feine rothbraune Nadeln; bei 340—350° unter Zersetzung schmelzend. In dem von A. v. Baeyer beschriebenen Umwandlungsproducte des Dijodacetylens vom Schmp. 184° kann somit nicht Hexajodbenzol vorliegen. Vgl. auch V. Meyer und Pemsel, diese Berichte 29, 1411.

Auch Shaw[1]), welcher das Hexajodbenzol als einen in Schwefelkohlenstoff löslichen farblosen Körper mit dem Schmp. 248° beschreibt, kann solches nicht in Händen gehabt haben.

Tetrabromisophtalsäure,



kann analog der Tetrabromterephtalsäure aus Tetrabrom-*m*-Xylol durch Oxydation mittels Salpetersäure und Kaliumpermanganat in der Bombe erhalten werden.

Analyse der Säure und des Ag-Salzes:

Ber. Proc.: Br 66.39, Ag 31.03.
Gef. » » 66.03, » 31.09.

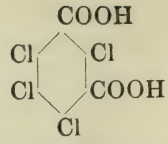
Andererseits ist sie in der unter Tetrabromterephtalsäure angegebenen Weise durch Bromirung von Isophtalsäure in rauchend schwefelsaurer Lösung darstellbar. Die mit niederbromirten Isophtalsäuren verunreinigte Rohsäure ergab einen Bromgehalt von 57.65 pCt. (berechnet auf Tetrabromisophtalsäure = 66.03 pCt.). Die Reingewinnung der Tetrabromisophtalsäure erfolgt in bekannter Weise durch die Esterificationsmethode und wiederholte Krystallisation aus siedendem Wasser.

Analyse: Ber. Procente: Br 66.39.
Gef. » » 65.84.

Farblose feine Nadeln. Löslich in Aether, Eisessig und Methylalkohol. Unlöslich in Benzol und kaltem Wasser Schmp. 288—292°.

1 g der reinen Säure ergab bei der Veresterung 0.006 g nicht sauren Verdampfungsrückstandes, und ein Silbersalz mit 30.45 pCt. Ag (berechnet auf Tetrabromisophtalsäure = 31.03 pCt.). Es konnten somit nur spurweise Ester gebildet worden sein.

[1]) Diese Berichte 26, Ref. 58.

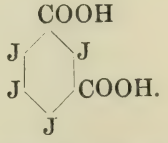
Tetrachlorisophtalsäure, 

Die Darstellung durch directe Chlorirung von Isophtalsäure in rauchend schwefelsaurer Lösung bietet ob der sehr erheblichen Nebenbildung von Hexachlorbenzol keine Vorteile, hingegen wird die Säure in guter Ausbeute durch Oxydation von Tetrachlor-*m*-Xylol mit Kaliumpermanganat und Salpetersäure in der bei Tetrachlorterephtalsäure angegebenen Weise erhalten; es ist gleichfalls mit alkal. Kaliumpermanganatlösung nachzuoxydiren. Die zunächst gebildete Tetrachlor-*m*-Toluylsäure schmilzt bei 180—181°.

Analyse der Tetrachlorisophtalsäure und des Ag-Salzes:

Ber. Proc.: Cl 46.71, Ag 41.69.
Gef. » » 47.05, » 41.41.

Die Tetrachlorisophtalsäure bildet farblose feine Nadeln, ist leicht löslich in Methyl- und Aethylalkohol, weniger leicht löslich in Aether und Eisessig. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Benzol. Schmp. 267—269°. Ein mit 1 g der Säure angestellter Esterversuch ergab 0.0042 g nicht sauren Rückstand aus dem ätherischen Extracte und ein Silbersalz mit 40.97 pCt. Metallwerth (tetrachlorisophtalsaures Silber = 41.69 pCt. Ag).

Tetrajodisophtalsäure, 

Durch Jodirung einer rauchend schwefelsauren Isophtalsäurelösung in den bei der Tetrajodterephtalsäure gegebenen Verhältnissen wurde nach der Abscheidung des gebildeten Hexajodbenzols ein Gemisch jodirter Isophtalsäuren mit 67.39 pCt. Jod erhalten, aus dem durch Esterification die nieder jodirten Säuren entfernt, und nach wiederholter Krystallisation aus verdünntem Eisessig reine Tetrajodisophtalsäure gewonnen wurde.

Analyse der Säure und des Ag-Salzes:

Ber. Procente: J 75.82, Ag 24.43.
Gef. » » 75.4, » 24.35.

Gelbliche Prismen, löslich in Methylalkohol, schwerlöslich in Aether, Eisessig und siedendem Wasser. Bei 308—312° unter Zersetzung schmelzend.

Bei Veresterungsversuchen wurde die unveränderte Säure zurück erhalten.

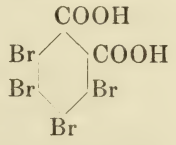
Analyse des daraus hergestellten Silbersalzes:
Ber. auf Tetrajodisophtalsäure.

Procente: Ag 24.43.
Gef. » » 24.08.

Bedeutend einfacher gestaltet sich die Darstellung der Perhalogen-*o*-phtalsäuren im Sinne der Juvalta'schen Patentvorschrift.

Da die Phtalsäure unter der Einwirkung der rauchenden Schwefelsäure in ihr Anhydrid $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O$ übergeht, besteht keine Möglichkeit zur Kohlensäureabspaltung mehr, die Bildung von Perhalogenbenzolen ist somit ausgeschlossen und können die Halogenirungsgemische daher so lange erhitzt werden, bis die Phtalsäure vollständig tetrahalogenirt ist.

Auf diese Weise dargestelltes Tetrabromphtalsäure-Anhydrid, $C_6Br_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O$, wird durch Lösen in siedender Sodalösung und Ausfällen mit Salzsäure in die Hydratsäure

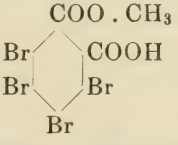


übergeführt. Sie erweist sich als identisch mit der von Blümlein[1]) durch Oxydation von Tetrabrom-*o*-xylol dargestellten Tetrabrom-*o*-phtalsäure.

Analyse: Ber. Procente: Br 66.39.
Gef. » » 66.28.

Esterificationsversuch:

2 g Tetrabromphtalsäure mit 3procent. Salzsäure-Methylalkohol 4 Stunden in der Siedehitze behandelt, ergaben 0.4 pCt. ätherischen Verdampfungsrückstand, welcher vermuthlich aus neutralem Ester bestand, ob seiner geringen Menge jedoch nicht näher untersucht werden konnte, sowie 97 pCt. an Monomethylester:



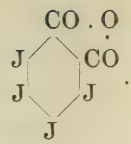
Analyse des Silbersalzes: Ber. Procente: Ag 17.91.
Gef. » » 17.37.

Er krystallisirt aus methylalkoholischer Lösung beim Verdünnen mit Wasser in seidenglänzenden Schuppen.

Leicht löslich in Benzol, Aether, Methyl- und Aethylalkohol.

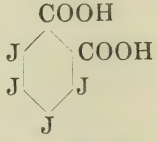
Beim Erhitzen sintert er zusammen und schmilzt bei 267°.

[1]) Diese Berichte **17**, 2494.

Tetrajodphtalsäure-Anhydrid, 

Das aus dem Jodirungsgemisch von Phtalsäure resp. Phtalsäureanhydrid abgeschiedene Tetrajodphtalsäureanhydrid stellt nach der Krystallisation aus Eisessig feine citronengelbe Nadeln dar, die in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln nahezu unlöslich sind. Schmelzpunkt 320—325°.

Jodgehalt: Ber. Procente: 77.91.
Gef. » 78.09.

Tetrajodphtalsäure, 

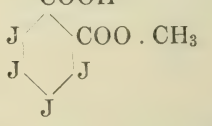
Tetrajodphtalsäureanhydrid wird durch Kochen mit Natronlauge in das sehr schwer lösliche Natriumsalz der Tetrajodphtalsäure übergeführt, durch viel Wasser in Lösung gebracht und mittels Salzsäure die Tetrajodphtalsäure gefällt. In Eisessig, Alkohol und Aether sehr schwer löslich. Aus Nitrobenzol in derben Nadeln krystallisirend. Schmp. 324—327°.

Analyse: Ber. Procente: Jodgehalt 75.82, Ag-Gehalt des Silbersalzes 24.43.
Gef. » » 75.60, » » » 24.17.

2 g Säure der Esterification unterworfen, ergaben 0.25 pCt. neutralen Esters, welcher ob seiner geringen Menge nicht näher untersucht werden konnte. Eine in das Silbersalz übergeführte Probe des aus der Sodalösung mit Salzsäure gefällten Niederschlages (Monoester und Säure) ergab den Metallwerth 15.89 pCt.

Berechnet auf tetrajodphtalsaures Silber . . . . = 24.43 pCt. Ag.
» » das Silbersalz des Monomethylesters = 13.9 » »

Der Niederschlag bestand somit aus 18.1 pCt. unveresterter Tetrajodphtalsäure und 81.9 pCt. Tetrajodphtalsäuremonomethylester,



welcher durch wiederholte Krystallisation aus Eisessig rein erhalten wurde.

Ag-Wert des Silbersalzes: Ber. Procente: 13.90.
Gef. » 13.98.

Der Ester bildet schwefelgelbe, glänzende Schuppen, ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Er schmilzt unter Zersetzung bei 298°.

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.

293. O. Emmerling: Zur Kenntniss des Stickstoffmagnesiums.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 15. Juni; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Das Stickstoffmagnesium, Mg_3N_2, von Geuther und Briegleb[1]) durch Ueberleiten von Stickstoff oder Ammoniak über glühendes Magnesium erhalten, ist eine Substanz, welche seit der Entdeckung des Argons sich häufiger in den Händen der Chemiker befindet. Bekannt ist seine grosse Reactionsfähigkeit mit Wasser: Die Begierde, sich damit zu verbinden, ist so energisch, dass die Conservirung des Präparates eine schwierige ist.

Um so auffallender muss es erscheinen, dass es sich vielen anderen Reagentien gegenüber ganz indifferent verhält. Bereits Geuther und Briegleb untersuchten die Einwirkung von Alkohol und Aethyljodid, ohne auch bei höherer Temperatur eine Umsetzung zu bemerken. Die Temperatur kann nach meinem Beobachten im geschlossenen Rohr bis über 200° gesteigert werden, ohne dass eine Reaction eintritt.

Säurechloride sind ebenfalls ohne Einwirkung. Dagegen erweisen sich die Säureanhydride der organischen Säuren sehr reactionsfähig. Untersucht wurden bis jetzt Essigsäureanhydrid und Benzoësäureanhydrid.

Lässt man Essigsäureanhydrid langsam auf gepulvertes Stickstoffmagnesium tropfen, so tritt starke Erwärmung ein, welche bis zum Siedepunkte der Flüssigkeit steigt. Erwärmt man bei Nachlassen der Reaction noch eine halbe Stunde zum Kochen, und destillirt sodann bis zur Trockne ab, so gelingt es leicht, aus dem Destillat beim Fractioniren eine bei 80—82° siedende Flüssigkeit zu isoliren, welche aus Acetonitril besteht. Die Ausbeute beträgt nur ca. 15 pCt. vom angewandten Essigsäureanhydrid.

Mischt man Benzoësäureanhydrid mit gepulvertem Stickstoffmagnesium, so tritt nach kurzer Zeit ebenfalls Erwärmung ein. Das Anhydrid schmilzt, und es macht sich ein bittermandelölartiger Geruch bemerkbar. Nach halbstündiger Erhitzung destillirt man ab. Das Destillat enthält neben unverändertem Benzoësäureanhydrid nicht unbedeutende Mengen bei 90—93° siedenden Benzonitrils, welches in diesem Falle etwa 42 pCt. beträgt.

Die Versuche wurden verschiedenfach abgeändert, z. B. das Anhydrid durch eine Röhre geleitet, in welcher Stickstoffmagnesium zum Glühen erhitzt war, ohne dass bessere Ausbeuten erzielt wurden; in letzterem Falle war sie sogar geringer in Folge weiterer Zersetzungen.

Die Säuren selbst an Stelle ihrer Anhydride zu verwenden, ist nicht möglich, sie erweisen sich dem Stickstoffmagnesium gegenüber ganz indifferent.

[1]) Jahresber. 1865, 189.

294. Richard Willstätter: Ueber ψ-Tropigenin.

(Vierte[1]) Mittheilung über »Ketone der Tropingruppe«.)

[Aus dem chemischen Laboratorium d. kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingeg. am 17. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Schotten.)

Die Solanumbase Atropin und das Cocaalkaloïd Tropacocaïn sind Säureester von zwei nahe verwandten, isomeren Alkoholbasen, Tropin und ψ-Tropin. Diesen beiden Spaltungsproducten kommt die nämliche chemische Constitution zu; sie gehen bei der Oxydation mit Chromsäure in das gleiche Keton, Tropinon, über und die leichter zugängliche, weit länger bekannte Base, das Tropin, hat sich auf zwei Wegen in ihr Isomeres überführen lassen, nämlich direct durch Erhitzen mit Natriumamylatlösung und indirect durch Reduction von Tropinon[2]).

Für die Isomerie von Tropin und ψ-Tropin, von denen sich analoge Reihen wohlunterschiedener Derivate herleiten, war es noch nicht möglich, eine abschliessende Erklärung zu geben; die beträchtliche Differenz in den Siedepunkten der beiden Basen liess den Fall der Enantiomorphie ausgeschlossen erscheinen und führte zur Annahme geometrischer Isomerie.

In der Tropingruppe stand dieser Isomeriefall, der wohl an die von A. Ladenburg[3]) und von C. Engler[4]) erforschten Beziehungen zwischen zwei Alkoholbasen der Coniingruppe, dem Conhydrin und Pseudoconhydrin, erinnern konnte, bislang vereinzelt da; es schien mir darum nicht ohne Interesse, ein analoges Paar von Isomeren in der Tropinreihe aufzusuchen. Dies ist gelungen und hat zu dem Resultat geführt, dass die Natur des an den Stickstoff gebundenen Radicals ohne Einfluss ist bezüglich des Auftretens der bei Tropin und ψ-Tropin beobachteten Isomerie.

Aus dem von G. Merling[5]) entdeckten, am Stickstoff entmethylirten Tropin, dem Tropigenin, habe ich durch Oxydation mittels Chromsäure das entsprechende Keton (Nortropinon) dargestellt, worüber im letzten Heft dieser Zeitschrift berichtet wurde. Bei der Reduction verhält sich Nortropinon analog dem Tropinon; es bildet nicht Tropigenin zurück, sondern liefert eine neue Base[6]), für welche ich die

[1]) Die drei ersten Abhandlungen: Diese Berichte **29**, 393; 936; 1575.

[2]) R. Willstätter, diese Berichte **29**, 936.

[3]) A. Ladenburg und G. Adam, diese Berichte **24**, 1671.

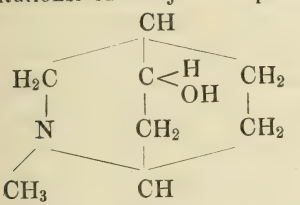
[4]) C. Engler und F. W. Bauer, diese Berichte **24**, 2530 und **27**, 1275. C. Engler und A. Kronstein, diese Berichte **27**, 1779.

[5]) Ann. d. Chem. **216**, 340.

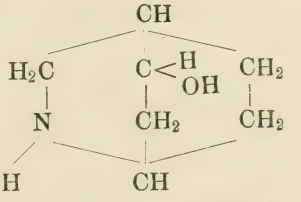
[6]) Es gelang auch nicht, Tropigenin als Nebenproduct der Reaction in untergeordneter Menge aufzufinden.

Bezeichnung »ψ-Tropigenin« vorschlagen möchte. Das ψ-Tropigenin unterscheidet sich auch in seinen Derivaten vom Tropigenin und zwar am deutlichsten in seinem *n*-Benzoylderivat.

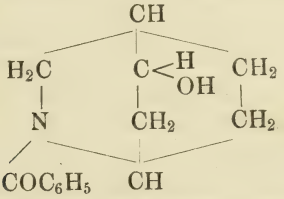
Es sind also jetzt in der Tropinreihe für die folgenden drei Constitutionsformeln je 2 Repräsentanten bekannt.



Tropin und ψ-Tropin.



Tropigenin und ψ-Tropigenin.



Benzoyltropigenin und Benzoyl-ψ-tropigenin.

ψ-Tropigenin, $C_7H_{13}NO$.

Die Reduction von Nortropinon ($C_7H_{11}NO$) liess sich mit Natrium und Aethylalkohol leicht ausführen. In die kochende Lösung von 5 g Nortropinoncarbamat in 50 g Alkohol wurden 5 g Natrium in kleinen Stücken eingetragen, der Alkohol dann mit Wasserdampf grösstentheils abdestillirt und die Base durch sechsmaliges Ausschütteln mit Aether isolirt. Beim Concentriren der ätherischen Lösung schied sich das ψ-Tropigenin ölig (Unterschied von Tropigenin) aus; die Base wurde in Alkoholäther wieder gelöst und mittels feuchter[1]) Kohlensäure als Carbamat in Form eines weissen Krystallmehls ausgeschieden; durch wiederholtes Ausfällen wurde das Carbamat völlig rein erhalten.

Das ψ-Tropigenincarbamat schmilzt bei 138—140° unter Kohlensäureentbindung (Tropigenincarbamat bei 166°); es ist nicht hygroskopisch, aber in Wasser spielend leicht löslich. Mit Pikrinsäurelösung giebt es keinen, mit Chlorcalciumlösung in der Kälte keinen Niederschlag, hingegen momentan beim Erwärmen.

Analyse: Ber. für $(C_7H_{13}NO)_2CO_2$.

Procente: C 60.40, H 8.72.

Gef. » » I. 60.14, II. 59.98. » I. 8.93, II. 8.98.

[1]) Beim Einleiten von trockenem Kohlendioxyd scheidet sich in diesem Fall die Kohlensäureverbindung syrupös ab; das mit feuchter Kohlensäure ausgefällte Salz ergab, über Schwefelsäure getrocknet, nicht die Zusammensetzung eines Carbonats, sondern des wasserfreien Carbamats.

Aus dem Carbamat scheidet kalte concentrirte Natronlauge das freie ψ-Tropigenin in feinen Krystallnadeln ab; dasselbe ist in Wasser und Alkohol äusserst leicht, in Aether ziemlich schwer löslich. An der Luft zieht es mit solcher Begierde Kohlensäure und Feuchtigkeit an, dass auf Schmelzpunktsbestimmung und Analyse der freien Base verzichtet werden musste.

Eine Probe von 2 g der neuen Base habe ich mit der berechneten Menge Chromsäure zum entsprechenden Keton oxydirt, welches zur sicheren Identificirung in seine Kohlensäureverbindung (Schmp. 111°), in das Golddoppelsalz (dünne Blättchen, bei 167—168° schmelzend) und in das Oxim (Schmp. 182°) übergeführt wurde. Es ist somit erwiesen, dass aus ψ-Tropigenin das nämliche Keton, Nortropinon, entsteht wie aus Tropigenin.

Golddoppelsalz von ψ-Tropigenin. Orangegelber, dichter, krystallinischer Niederschlag, der in Alkohol und in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich ist. Aus der warm gesättigten Lösung scheidet sich das goldchlorwasserstoffsaure ψ-Tropigenin in farrnkrautähnlichen, flachen Blättern ab, welche aus aneinandergereihten Prismen bestehen; Schmp. 211—212° (unter Zersetzung). Zum Vergleich wurde das von Merling[1]) beschriebene, ziemlich ähnliche Golddoppelsalz des Tropigenins dargestellt, welches bei 215—216° unter Zersetzung schmolz.

Analyse: Ber. für $C_7H_{13}NO \cdot HCl \cdot AuCl_3$.
Procente: Au 42.18.
Gef. » » 42.04, 42.12.

Platindoppelsalz des ψ-Tropigenins. Aus der concentrirten Lösung des Chlorhydrats krystallisirt auf Zusatz von Platinchlorwasserstoffsäure alsbald das Salz in matten, orangerothen Spiessen aus. Es wurde durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, worin es sich spielend leicht löst, in krystallwasserfreien, glänzenden rothen Blättern gewonnen, die sich unter dem Mikroskop aus Prismen zusammengesetzt zeigten. In Alkohol ist das Platindoppelsalz unlöslich; es schmilzt (unt. Zers.) gegen 240°.

Analyse: Ber. für $(C_7H_{13}NO \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$.
Procente: Pt 29.37.
Gef. » » 29.58, 29.46.

Mit diesem Platindoppelsalz wurde dasjenige des Tropigenins verglichen, dessen sich Merling[2]) zur Reindarstellung letzterer Base bedient hat; es krystallisirte in Täfelchen und in langen, dünnen Nadeln vom Schmp. 247° (Zers.). Viel deutlicher als bei den letzterwähnten Salzen tritt der Unterschied zwischen ψ-Tropigenin und Tropenin bei den Benzoylderivaten hervor.

---

[1]) Ann. d. Chem. **216**, 346. [2]) Ann. d. Chem. **216**, 345.

n-Benzoyl-ψ-tropigenin, $C_7H_{12}ON.COC_6H_5$.

Die Monobenzoylverbindung wurde ebenso wie das unlängst beschriebene Tropigeninderivat nach der Methode von Schotten unter Anwendung der theoretisch erforderlichen Menge von Benzoylchlorid und zehnprocentiger Natronlauge dargestellt; es schied sich sofort krystallinisch aus und wurde durch Extrahiren mit Chloroform isolirt.

In seinen Löslichkeitsverhältnissen unterscheidet sich das Benzoylderivat des ψ-Tropigenins vollständig von dem des Tropigenins. Während letzteres in warmem Wasser viel schwerer als in kaltem sowie heissem löslich ist, löst sich das Benzoyl-ψ-Tropigenin in Wasser in der Wärme viel leichter als in der Kälte. In heissem Alkohol und Aceton ist es sehr leicht, in kaltem Alkohol und Aceton und auch in heissem Benzol ziemlich schwer, in kaltem Benzol und in Aether sehr schwer löslich, in Ligroïn unlöslich. Zum Zweck der Analyse wurde es aus Benzol, dann aus Wasser (stark lichtbrechende, scharf begrenzte Täfelchen von Rhombenform) und schliesslich aus Alkohol (farblose, glänzende Prismen) umkrystallisirt; es schmilzt bei 165—166°. (Benzoyltropigenin bei 125°). Die wässrige Lösung reagirt neutral.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{17}NO_2$.

Procente: C 72.73, H 7.36

Gef. » » 73.13, « 7.47

---

295. W. Autenrieth: Beiträge zur Beurtheilung der Isomerie der Crotonsäuren.

(Eingeg. am 17. Juni; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. G. Täuber.)

Zu denjenigen Stoffen, deren Isomerie trotz vielfacher Untersuchungen noch nicht mit aller Bestimmtheit aufgeklärt ist, gehören ohne Zweifel die beiden Crotonsäuren. J. Wislicenus[1]) zählt bekanntlich diese ungesättigten Säuren zu den stereoisomeren Substanzen und giebt denselben die folgenden Raumformeln:

$$\begin{array}{c} H.\underset{\cdot\cdot}{C}.CH_3 \\ H.C.CO_2H \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} CH_3.\underset{\cdot\cdot}{C}.H \\ H.C.CO_2H \end{array}$$

Feste Säure — Flüssige Säure oder Isocrotonsäure.

Mit diesen beiden Säuren ist dann die schon längst bekannte α-Methacrylsäure $H.\underset{\cdot\cdot}{C}.H$ structurisomer; ausser diesen drei

$$CH_3.C.CO_2H$$

Säuren muss aber nach der Theorie noch eine vierte, mit diesen

---

[1]) J. Wislicenus, »Ueber die räumliche Anordnung der Atome in organischen Molekülen.« Leipzig 1889.

structurisomere Säure existiren, nämlich $CH_2 : CH . CH_2 . CO_2H$ welche bis jetzt noch nicht erhalten worden ist.

Von den Chlorsubstitutionsproducten der Crotonsäuren haben Geuther und Fröhlich bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Acetessigester zwei isomere Chlorcrotonsäuren erhalten. Durch diese Bildungsweise ist aber bestimmt nachgewiesen 1) dass diese beiden Säuren das Chloratom in der β-Stellung im Moleküle haben und 2) dass dieselben keine Derivate der α-Methakrylsäure sein können, somit als β-Chlorcrotonsäuren aufzufassen sind.

R. Friedrich[1]) hat ausgedehnte Untersuchungen mit diesen beiden isomeren β-Chlorcrotonsäuren angestellt und hierbei gefunden, dass beide Säuren sowohl mit alkoholischer, als auch mit conc. wässriger Kalilauge dieselben Umsetzungs- und Spaltungsproducte liefern. Friedrich hat hieraus den Schluss gezogen, dass den beiden Geuther'schen Säuren dieselbe Constitutionsformel, nämlich $CH_3 . CCl : CH . CO_2H$ zukäme, und dass dieselben nicht im Sinne der Structurlehre isomer sein könnten.

J. Wislicenus (l. c.) rechnet diese beiden Säuren ebenfalls unter die Raumisomeren und hat auch die räumlichen Configurationen derselben angegeben; diese Bestimmung stützt sich besonders auf die Thatsache, dass die Tetrolsäure bei der Addition von Chlorwasserstoff leicht und ausschliesslich die bei 94° schmelzende β-Chlorcrotonsäure liefert. Dieser Säure muss daher nach der stereochemischen Anschauung die Raumformel $Cl . \overset{\cdot\cdot}{C} . CH_3$ zukommen; hierdurch ist

$$H . \overset{\cdot\cdot}{C} . CO_2H$$

aber auch die Formel der β-Chlorisocrotonsäure vom Schmp. 59° gegeben, nämlich als $CH_3 . \overset{\cdot\cdot}{C} . Cl$.

$$H . \overset{\cdot\cdot}{C} . CO_2H.$$

Zur weiteren Aufklärung der Isomerieverhältnisse bei den Crotonsäuren habe ich[2]) seinerzeit verschiedene Substitutionsproducte derselben dargestellt und gefunden, dass sich zwei Reihen von isomeren β-Thiophenyl-, Thioäthyl-, Phenylsulfon- und Aethylsulfoncrotonsäuren aus den entsprechenden β-Halogencrotonsäuren ableiten lassen; ferner dass nur eine β-Phenoxycrotonsäure aus den beiden β-Chlorcrotonsäuren erhalten wird. Ich konnte ferner die aus der β-Chlorcrotonsäure vom Schmp. 94° erhaltene Phenylsulfoncrotonsäure durch 20stündiges Erhitzen auf 180 bis 200° in die niedriger schmelzende isomere Säure überführen.

Friedrich (l. c.) hat mit Natriumäthylat aus den beiden Geutherschen Säuren nur ein β-Aethoxylderivat erhalten. Derselbe stellte

[1]) R. Friedrich, Ann. d. Chem. **219**, 322.

[2]) W. Autenrieth, Ann. d. Chem. **254**, 222 und ebenda **259**, 332.

diese Säure in der Weise dar, dass er die Temperatur des Reactionsgemisches auf 135 bis 140° steigerte. Ich nahm die Friedrich'schen Versuche wieder auf und erhielt auch in absolut alkoholischer Lösung — also bei etwa 80° — aus beiden β-Chlorcrotonsäuren nur die eine Aethoxycrotonsäure. Andererseits entstehen zwei isomere Phenylsulfonderivate bei viel höherer Temperatur (150 bis 160°) und zwar unter Druck. Hieraus geht somit deutlich hervor, dass der eintretende Substituent auf das Zustandekommen der Isomerie bei den Crotonsäuren von Einfluss ist. Aehnliches haben später Kopp[1]) und Wörner[2]) bei ihren Versuchen mit geschwefelten Aldehyden gefunden. Während sonst aus den aliphatischen, wie aromatischen Aldehyden mit Schwefelwasserstoff leicht zwei stereoisomere Trithioaldehyde erhalten werden, gelang es Kopp nicht, aus den drei Oxybenzaldehyden je zwei Trithioderivate darzustellen. Wörner hat die Untersuchungen von Kopp weitergeführt und die Gesetzmässigkeit aufgefunden, dass substituirte aromatische Aldehyde zwei stereoisomere Trithioaldehyde nur dann liefern, wenn die Substituenten positiver oder indifferenter Natur sind, während negative Substituenten ein Ausbleiben der »α-Form« bewirken, so dass von ihnen jeweils nur ein Trithioderivat zu erhalten ist.

Auch meine Untersuchungen haben mich zu dem Schlusse geführt, dass die β-Chlorcrotonsäuren stereoisomer und somit structuridentisch sein müssen.

Inzwischen haben Fittig[3]) und seine Schüler ausgedehnte Untersuchungen »Ueber Umlagerungen bei ungesättigten Säuren« angestellt, nach welchen es scheinen könnte, als ob Croton- und Isocrotonsäure nebst ihren Halogenderivaten doch structurisomer wären.

Die Untersuchungen, welche Fittig mit einer grösseren Anzahl von ungesättigten Säuren hat ausführen lassen, haben im Wesentlichen ergeben, dass alle einbasischen (β γ) ungesättigten Säuren ausnahmslos beim Kochen mit Natronlauge in neue structurisomere (α β)-ungesättigte Säuren umgewandelt werden; ferner dass diese Umwandlung niemals eine vollständige ist, und dass dabei gleichzeitig als constant auftretende Nebenproducte gesättigte β-Oxysäuren entstehen.

In Hinblick auf das Ergebniss der Fittig'schen Untersuchungen war aber die eine Hauptthatsache, auf die sich die Stereoisomerie der Crotonsäuren und Chlorcrotonsäuren stützte, nämlich dass identische Reactionsproducte aus den isomeren Säuren mit alkoholischer

[1]) K. Kopp, »Ueber Thioverbindungen von Aldehyden etc.« Inaug.-Diss. Rostock 1893.

[2]) E. Wörner, »Beiträge zur Beurtheilung der Isomerie der Trithioaldehyde.« Inaug.-Diss. Rostock 1895.

[3]) Fittig, Ann. d. Chem. 283, 47.

und wässriger Kalilauge entstehen, hinfällig geworden. Es schien somit, als ob diese Säuren als structurisomere ($\alpha\beta$) und ($\beta\gamma$) ungesättigte Säuren aufzufassen wären. Weitere Versuche mit diesen Säuren waren somit nothwendig und habe ich mir die Aufgabe gestellt, durch geeignete Reactionen die Isomerieverhältnisse der Crotonsäuren weiterhin aufzuklären und festzustellen, welche Art der Isomerie hier vorliegt. Ich habe hierbei die β-Chlorcrotonsäuren, bezw. deren Salze, Ester und Chloride in den Kreis der Untersuchungen gezogen, da dieselben weit reactionsfähigere Substanzen sind, als die α-Chlorcrotonsäuren und die Crotonsäuren selbst. Aus dem Isomerieverhältniss der β-Chlorcrotonsäuren lässt sich aber ungezwungen ein directer Schluss auf die Isomerie der Crotonsäuren ziehen, da β-Chlorcrotonsäure mit Natriumamalgam feste Crotonsäure und die β'-Chlorisocrotonsäure unter denselben Bedingungen flüssige Isocrotonsäure liefert.

Bei den vorliegenden Untersuchungen habe ich mich besonders von 2 Gesichtspunkten leiten lassen; einmal suchte ich eine Reihe von einfachen Subsitutionsproducten der Crotonsäuren darzustellen, welche als Analoga der Chlorderivate anzusehen wären, wobei ich mein Augenmerk darauf richtete, festzustellen, welche Substituenten auf das Zustandekommen der Isomerie von Einfluss sind und welche ein Ausbleiben derselben bedingen. — Zweitens suchte ich solche Reactionen zur Ausführung zu bringen, bei welchen unter Ringschluss der Kohlenstoffkette nach der Theorie identische Reactionsproducte resultiren mussten, falls die Säuren stereoisomer, verschiedene hingegen, wenn sie structurisomer sind. Hierbei konnten natürlich nur solche Reactionen zur Beurtheilung der Isomerieverhältnisse der Crotonsäuren benutzt werden, welche sich bei möglichst niederen Temperaturen vollziehen, wenigstens bei solchen Temperaturen, die weit unterhalb der Umwandlungstemperatur der β-Chlorcrotonsäure in die isomere Säure liegen.

Diese Untersuchungen haben im Wesentlichen zu folgenden Ergebnissen geführt.

Durch Substitution des Halogens in den β-Chlorcrotonsäuren durch die Benzoxylgruppe ($C_6H_5 . CH_2O$) verschwindet die Isomerie, indem man aus den beiden Säuren ein und dieselbe β-Benzoxycrotonsäure, $CH_3 . C(OC_7H_7) : CH . CO_2H$, erhält. Eine vorausgehende Umlagerung der labilen Modification in die stabile β-Chlorisocrotonsäure ist hierbei ausgeschlossen, da das Benzoxylderivat aus den beiden isomeren Säuren schon bei etwa 90° entsteht. Die β-Benzoxycrotonsäure reiht sich somit an die β-Aethoxy- und β-Phenoxycrotonsäure an, welche ebenfalls nur in einer Form auftreten. Es scheint somit die Gesetzmässigkeit zu bestehen, dass sauerstoffhaltige Radicale ein Ausbleiben der Isomerie bei den

Crotonsäuren bewirken, wenigstens wenn dieselben das intraradicale Chlor dieser Säuren substituiren. — Die β-Benzoxycrotonsäure zerfällt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in Kohlendioxyd und β-Benzoxypropylen, $CH_3 . C(O C_7H_7) : CH_2$.

Das Benzylchlorid hat sich schon in vielen Fällen, besonders bei den Alkylirungen des Trimethylentrisulfons, nach den Untersuchungen von Camps[1]) als ein besseres Alkylirungsmittel erwiesen, als Methyl- und besonders Aethyljodid. Es lag daher die Annahme nahe, dass auch andere Benzylderivate leichter reagiren würden, als die entsprechenden Aethyl- und auch Phenylderivate. Unter dieser Voraussetzung habe ich Natriumbenzylmercaptid auf die Natriumsalze der β-Chlorcrotonsäuren einwirken lassen und auch gefunden, dass sich das Benzylmercaptan vorzüglich eignet zur Einführung des Mercaptanrestes an Stelle von Halogen. Es tritt hierbei schon beim Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur Reaction ein unter Bildung von zwei isomeren β-Thiobenzylcrotonsäuren, $CH_3 . C(S C_7H_7) : CH . CO_2H$, welche hinsichtlich des Schmelzpunktes und der Löslichkeit in Alkohol grosse Unterschiede zeigen. Ich habe bei diesen Versuchen die bemerkenswerthe Thatsache constatiren können, dass beim Stehenlassen in der Kälte aus der β-Chlorcrotonsäure vom Schmp. 94° nur ein Thiobenzylderivat vom Schmp. 192—194° entsteht; erhitzt man jedoch die alkoholische Lösung äquivalenter Mengen von β-chlorcrotonsaurem Natrium und Natriumbenzylmercaptid ½ bis 1 Stunde lang auf dem Wasserbade, so erhält man gleichzeitig beide isomeren β-Thiobenzylcrotonsäuren. Ich habe diesen Versuch mit reinster, hochschmelzender β-Chlorcrotonsäure öfters und zwar stets mit demselben Erfolge wiederholt. — Die β-Chlorisocrotonsäure hingegen liefert unter denselben Bedingungen nur das eine Thiobenzylderivat vom Schmp. 130°.

Beide β-Thiobenzylcrotonsäuren spalten beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Kohlendioxyd ab und liefern dasselbe β-Thiobenzylpropylen, $\begin{matrix} CH_3 . C : CH_2 \\ \dot{S} C_7H_7 \end{matrix}$.

Auf einem zweiten Wege wurde die β-Thiobenzylisocrotonsäure (Schmp. 130°) erhalten, nämlich aus dem β-Dithiobenzylbuttersäureester, $CH_3 . C(SC_7H_7)_2 . CH_2 . CO_2C_2H_5$, durch Erhitzen mit verdünnter Kalilauge, wobei der Ester verseift und gleichzeitig 1 Molekül Benzylmercaptan abgespalten wird. Dieser Ester verhält sich somit gegen verdünnte Alkalien genau so, wie der β-Dithiophenylbuttersäureester und weiterhin der β-Diäthylsulfon-[2]) und der β-Diphenylsulfonbuttersäureester. Aus allen diesen

[1]) Camps, diese Berichte 29, 639.

[2]) W. Autenrieth, Ann. d. Chem. 259, 332.

Substanzen werden beim Erhitzen mit einer berechneten Menge Alkali ausschliesslich Derivate der Isocrotonsäure erhalten. Dies berechtigt auf jeden Fall zu der Annahme, dass die Thio- und Sulfonderivate der Isocrotonsäure die stabilen Modificationen darstellen; somit liegt in diesen Säuren eine vollständige Analogie mit der β-Chlorisocrotonsäure vor, welche ebenfalls die stabile Form der beiden isomeren Säuren ist. Es entstehen mit Alkalien aus:

1. $CH_3 . C(SC_6H_5)_2 . CH_2 . CO_2C_2H_5$ auschliesslich: $CH_3 . \underset{\cdot\cdot}{C} . SC_6H_5$ / $H . \underset{\cdot\cdot}{C} . CO_2H$
   β-Dithiophenylbuttersäureester — β-Thiophenylisocrotonsäure.
2. $CH_3 . C(SC_7H_7)_2 . CH_2 . CO_2C_2H_5$ » $CH_3 . \underset{\cdot\cdot}{C} . SC_7H_7$ / $H . \underset{\cdot\cdot}{C} . CO_2H$
   β-Dithiobenzylbuttersäureester — β-Thiobenzylisocrotonsäure.
3. $CH_3 . C(SO_2C_6H_5)_2 . CH_2 . CO_2C_2H_5$ » $CH_3 . \underset{\cdot\cdot}{C} . SO_2C_6H_5$ / $H . \underset{\cdot\cdot}{C} . CO_2H$
   β-Diphenylsulfonbuttersäureester — β-Phenylsulfonisocrotonsäure.
4. $CH_3 . C(SO_2C_2H_5)_2 . CH_2 . CO_2C_2H_5$ » $CH_3 . \underset{\cdot\cdot}{C} . SO_2C_2H_5$ / $H . \underset{\cdot\cdot}{C} . CO_2H$
   β-Diäthylsulfonbuttersäureester — β-Aethylsulfonisocrotonsäure.

Diese vier Crotonsäureabkömmlinge entstehen nämlich auch aus β-chlorisocrotonsaurem Natrium durch Umsetzung mit dem entsprechenden Natriummercaptid bezw. sulfinsaurem Salz, wodurch sie in unzweideutiger Weise als Derivate der Isocrotonsäure gekennzeichnet sind. Diese Thatsache scheint mir ein wichtiger Beleg zu sein für die Auffassung der β-Chlorcrotonsäuren als stereoisomere Substanzen. — Bekanntlich sind die Methylenwasserstoffatome im Acetessigester viel beweglicher und reactionsfähiger, als die Wasserstoffatome der Methylgruppe. Diese Eigenschaft des Methylenwasserstoffs wird in den oben angeführten Mercaptol- und Disulfonestern, welche aus dem Acetessigester erhalten werden, in mehr oder weniger hohem Grade noch vorhanden sein. Es unterliegt deshalb kaum einem Zweifel, dass der Mercaptan- bezw. Sulfinsäurerest den zur Bildung von Mercaptan bezw. Sulfinsäure notwendigen Wasserstoff von der Methylen- und nicht von der Methylgruppe wegnimmt; z. B. wird die Verseifung des β-Diphenylsulfonbuttersäureesters im Sinne folgender Gleichung eintreten:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ \cdot \\ C \\ \cdot \\ CH \\ \cdot \\ CO_2C_2H_5 \end{array} < \begin{array}{|l} SO_2C_6H_5 \\ SO_2C_6H_5 \\ H \end{array} + 2\,KOH = \begin{array}{l} CH_3 \\ \cdot \\ C . SO_2C_6H_5 \\ \cdot\cdot \\ CH \\ \cdot \\ CO_2K \end{array} + C_6H_5SO_2K + C_2H_6O + H_2O$$

und nicht nach folgendem Schema:

$$\begin{array}{l} CH_2 \\ \cdot \\ C < \begin{array}{l} H \\ SO_2C_6H_5 \\ \hline SO_2C_6H_5 \end{array} \\ \cdot \\ CH_2 \\ \cdot \\ CO_2C_2H_5 \end{array} + 2\,KOH = \begin{array}{l} CH_2 \\ \cdot\cdot \\ C\,.\,SO_2C_6H_5 \\ \cdot \\ CH_2 \\ \cdot \\ CO_2K \end{array} \text{ u. s. w.}$$

Besonders aber die Thatsache, dass der β-Diäthylsulfonbuttersäureester, $CH_3 . C(SO_2C_2H_5)_2 . CH_2 . CO_2C_2H_5$, schon beim Stehenlassen mit conc. alkoholischem Ammoniak, wie ich früher schon gezeigt habe (loc. cit.), 1 Molekül Aethylsulfinsäure abspaltet und zwar eher, als die Verseifung der Carboxäthylgruppe erfolgt, scheint mir zu beweisen, dass dem hierbei entstehenden β-Aethylsulfonisocrotonsäureester die Constitution $CH_3 . C(SO_2C_2H_5) : CH . CO_2C_2H_5$ und nicht $CH_2 : C(SO_2C_2H_5) . CH_2 . CO_2C_2H_5$ zukommt. Aus diesem Ester, der ein farbloses, nicht krystallisirendes Oel darstellt, erhält man beim Erhitzen mit 1 Aeq. verdünnter alkoholischer Kalilauge leicht die β-Aethylsulfonisocrotonsäure.

Hierdurch ist aber auch die Constitution der β-Chlorisocrotonsäure vom Schmp. 59°, deren Natriumsalz mit äthylsulfinsaurem Natrium dieselbe β-Aethylsulfonisocrotonsäure (Schmp. 98°) liefert, als ($\alpha\beta$) ungesättigte Säure von der Formel $CH_3 . CCl : CH . CO_2H$ erkannt.

Andererseits ist die Constitution der bei 94° schmelzenden β-Chlorcrotonsäure durch die Synthese derselben aus Tetrolsäure und Chlorwasserstoff ebenfalls als $CH_3 . CCl : CH . CO_2H$ gegeben.

Beiden β-Chlorcrotonsäuren muss demnach dieselbe Structurformel gegeben werden; dieselben können nicht structurisomer sein.

Hieraus folgt weiter, dass auch die Crotonsäuren nicht structurisomer sein können.

Wie wenig reactionsfähig übrigens der Wasserstoff der Methylgruppe ist, zeigt ein Versuch von Friedrich (l. c.) mit der α-Methyl-β-chlorcrotonsäure, $CH_3 . CCl : C(CH_3) . CO_2H$, welche selbst bei längerem Erhitzen mit viel concentrirter Kalilauge auf 140—160° keine Spur Chlorwasserstoff abspaltet, während die β-Chlorcrotonsäuren, welche noch beweglichen Methinwasserstoff im Molekül enthalten, unter diesen Bedingungen leicht Tetrolsäure liefern. Friedrich ist es überhaupt nicht geglückt, die der Tetrolsäure homologe Säure $CH_2 : C : C(CH_3) . CO_2H$ darzustellen.

Durch die ausgeführten Versuche sind weitere Belege erbracht, welche zu Gunsten der Stereoisomerie bei den isomeren β-Chlorcrotonsäuren und der beiden Crotonsäuren sprechen.

Experimenteller Theil.

I. Versuche mit Natriumbenzylat.

β-Benzoxycrotonsäure,

$$CH_3 . \overset{\cdot\cdot}{C} . OC_7H_7 \qquad \text{oder} \qquad C_7H_7O . \overset{\cdot\cdot}{C} . CH_3$$
$$H . \overset{\cdot\cdot}{C} . CO_2H \qquad\qquad H . \overset{\cdot\cdot}{C} . CO_2H.$$

Natriumbenzylat reagirt mit dem Natriumsalz der β-Chlorisocrotonsäure ziemlich leicht unter Bildung des Salzes der β-Benzoxycrotonsäure. Zur Darstellung dieser Säure löst man das trockene Natriumsalz aus 12 g β-Chlorisocrotonsäure (1 Mol.) in heissem Benzylalkohol auf; andererseits trägt man 2.3 g fein zerschnittenes Natrium in Benzylalkohol ein, welcher weit träger mit Natrium reagirt, als Methyl- und Aethylalkohol. Die Auflösungen von Natriumbenzylat und β-chlorisocrotonsaurem Natrium in Benzylalkohol werden gemischt, dann in einem Kölbchen so lange im kochenden Wasserbade erhitzt, bis die Masse dicklich geworden ist; dies tritt gewöhnlich nach 2 bis 3 Stunden ein. Man verdünnt hierauf das Reactionsproduct mit Wasser und entzieht demselben mit Aether vollständig den Benzylalkohol. Die wässrige Flüssigkeit übersättigt man alsdann mit verdünnter Schwefelsäure und nimmt die ausgeschiedene β-Benzoxycrotonsäure sofort mit Aether auf, um dieselbe der zersetzenden Einwirkung der Mineralsäure möglichst rasch zu entziehen. Der Aether hinterlässt beim Verdunsten die β-Benzoxycrotonsäure meist farblos und schon ziemlich rein. Ein einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol genügt, um die Säure ganz rein zu erhalten.

Das Natriumsalz der β-Chlorcrotonsäure (Schmp. 94°) reagirt mit dem Natriumbenzylat gerade so leicht wie das isomere Salz. Man erhält hierbei dieselbe β-Benzoxycrotonsäure vom Schmp. 121—122°. Irgend ein Unterschied in der Reactionsgeschwindigkeit der beiden isomeren β-Chlorcrotonsäuren konnte bei diesen Versuchen nicht beobachtet werden.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{12}O_3$.

Procente: C 68.75, H 6.25.

Gef. » » 68.46, » 6.68.

Die β-Benzoxycrotonsäure krystallisirt aus Alkohol in feinen, weissen Nadeln, die scharf bei 121.5—122° schmelzen und wenige Grade oberhalb des Schmelzpunktes in Kohlendioxyd und β-Benzoxypropylen, $CH_2 : C(OC_7H_7) . CH_3$ zerfallen. Die Säure wird von Wasser sehr wenig, von Alkohol, Aether und Chloroform ziemlich leicht gelöst; sie ist gegen Alkalien beständig, wird aber von verdünnten Mineralsäuren schon bei gelindem Erhitzen vollständig zersetzt. Bei einem Versuche wurde eine kleine Menge der Säure mit verdünnter Schwefelsäure der Destillation unterworfen; hierbei trat eine lebhafte Gasentwicklung ein: das sich entwickelnde Gas trübte

stark Barytwasser, bestand somit aus Kohlendioxyd, und das aufgesammelte Destillat gab sowohl mit Jod und Kalilauge Jodoform, als auch färbte es sich mit Nitroprussidnatrium und Kalilauge violetroth. Dasselbe enthielt somit Aceton. Die β-Benzoxycrotonsäure erleidet durch die verdünnte Schwefelsäure ohne Zweifel eine Zersetzung in Aceton, Kohlensäure und Benzylalkohol.

Von den Salzen der β-Benzoxycrotonsäure wurde nur das Kaliumsalz näher untersucht und durch Neutralisiren einer alkoholischen Lösung der Säure mit Kaliumcarbonatlösung dargestellt. Dieses Salz krystallisirt in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen. Die Darstellung des Baryum- und Calciumsalzes misslang, da die beim Kochen der Säure mit Wasser- und Baryum- bezw. Calciumcarbonat erhaltene Salzlösung beim Eindampfen unter Abscheidung der betreffenden Carbonate grösstentheils zersetzt wurde. Welche Raumformel der β-Benzoxycrotonsäure zukommt, lässt sich bis jetzt nicht angeben.

β-Benzoxypropylen, $\begin{matrix} CH_3 . C . OC_7H_7 \\ \vdots \\ H . C . H \end{matrix}$.

Trockne β-Benzoxycrotonsäure zerfällt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt glatt in Kohlendioxyd und β-Benzoxypropylen. Wird die Säure im Fractionirkölbchen im Oelbade erhitzt, so destillirt das reine Propylen zwischen 191—192° über. Es bildet ein dickes farbloses Oel von angenehm aromatischem Geruch, destillirt fast unzersetzt und ist mit Wasserdämpfen nur wenig flüchtig; Bromwasser wird beim Schütteln entfärbt unter Abscheidung eines roth gefärbten Oels, das auch in einer Kältemischung nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{12}O$.

Procente: C 81.00, H 8.10.

Gef. » » 80.50, » 8.23.

II. Versuche mit Natriumbenzylmercaptid.

Das Natriumbenzylmercaptid reagirt mit den Natriumsalzen der β-Chlorcrotonsäuren schon in der Kälte unter Bildung von zwei isomeren β-Thiobenzylcrotonsäuren.

β-Thiobenzylisocrotonsäure, $\begin{matrix} CH_3 . C . SC_7H_7 \\ \vdots \\ H . C . CO_2H \end{matrix}$.

A) Darstellung aus β-chlorisocrotonsaurem Natrium.

Man erhitzt äquivalente Mengen von β-chlorisocrotonsaurem Natrium und Natriumbenzylmercaptid in alkoholischer Lösung unter Rückfluss zum Sieden. Es tritt alsbald unter reichlicher Abscheidung von Chlornatrium Reaction ein und nach etwa ½ stündigem Erhitzen ist die Umsetzung beendet. Die vom Chlornatrium abfiltrirte Flüssigkeit verdampft man zur Trockne, nimmt den Rückstand mit Wasser

auf und filtrirt von stets gebildetem Benzyldisulfid ab. Aus dem Filtrate scheidet dann verdünnte Schwefelsäure die β-Thiobenzylisocrotonsäure als weissen, voluminösen Niederschlag ab; durch Umkrystallisiren aus mässig verdünntem Alkohol wird die Säure in schön ausgebildeten Prismen vom Schmp. 130° erhalten. Die Mutterlauge lieferte beim Eindampfen eine 2te Krystallisation von derselben Säure; auch aus der hierbei gewonnenen Mutterlauge konnte keine Spur einer isomeren Säure erhalten werden. Bei der Einwirkung von Natriumbenzylmercaptid auf β-chlorisocrotonsaures Natrium entsteht somit nur das eine Thiobenzylderivat vom Schmp. 130°.

B. Darstellung aus dem Benzylmercaptol des Acetessigesters.

Der Acetessigester condensirt sich nach Untersuchungen von E. Baumann[1]) und Escales[2]) mit Mercaptanen zu sogen. Mercaptolestern. Eine Mischung aus 13 g Acetessigester (1 Mol.) und 25 g Benzylmercaptan (2 Mol.) beginnt sich beim Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff zu trüben und ziemlich stark zu erwärmen. Nach etwa $^1/_4$ Stunde ist die Condensation beendigt. Man schüttelt dann das Condensationsproduct mit viel Wasser aus, wobei der Mercaptolester als ein farbloses Oel abgeschieden wird, das auch in einer Kältemischung nicht erstarrt. Die erhaltene Verbindung von der Zusammensetzung $CH_3 . C(SC_7H_7)_2 . CH_2 . CO_2C_2H_5$ ist als β-Dithiobenzylbuttersäureester oder als Benzylmercaptol des Acetessigesters zu bezeichnen. Bei gemässigter Verseifung dieser Substanz musste eine β-Thiobenzylcrotonsäure erhalten werden. Zu diesem Zweck wurde der Mercaptolester mit der berechneten Menge alkoholischer Kalilauge (2 Mol. Kalilauge auf 1 Mol. Ester) so lange erhitzt, bis eine herausgenommene Probe sich mit Wasser nur noch schwach trübte; dies war gewöhnlich schon nach $^1/_4$stündlichem Erhitzen der Fall. Nach dem Verdampfen des Alkohols wurde der Rückstand in Wasser aufgenommen, ausgeschiedenes Benzyldisulfid abfiltrirt und das Filtrat mit verd. Schwefelsäure angesäuert. Der hierbei erhaltene, stark mit Benzylmercapten durchtränkte Niederschlag wurde dann so lange im Dampfstrome destillirt, bis kein Mercaptan mehr überging und der bleibende Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Die gewonnenen prismatischen Krystalle schmolzen scharf bei 130° und die Analyse derselben ergab, dass eine β-Thiobenzylcrotonsäure vorlag. Diese Säure ist somit identisch mit der aus β-chloriso-

[1]) E. Baumann, Diese Berichte 19, 2810.

[2]) Escales, Ueber Verbindungen von Phenylmercaptan mit Ketonsäuren. Inaug.-Diss. München 1880.

crotonsaurem Natrium und Natriumbenzylmercaptid dargestellten β-Thiobenzylisocrotonsäure. Aus der Mutterlauge der ersten Krystallisation konnte keine Spur einer isomeren Säure erhalten werden.

Eigenschaften. Die β-Thiobenzylisocrotonsäure krystallisirt aus verdünntem Alkohol in schön ausgebildeten Prismen, die bei 130—131° schmelzen; wenige Grade über dem Schmelzpunkt erleidet die Säure eine allmähliche Zerlegung in Kohlendioxyd und β-Thiobenzylpropylen, welche mit steigender Temperatur zunimmt. Die Säure ist in Wasser unlöslich, in heissem Alkohol, sowie in Aether und Chloroform ziemlich leicht löslich. Beim Kochen mit Alkalien oder conc. Salzsäure wird Mercaptan abgespalten. Die Löslichkeitsbestimmung in Alkohol hat ergeben, dass 1 Theil β-Thiobenzylisocrotonsäure von 30 Theilen Alkohol bei 15° gelöst wird.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{12}SO_2$.

Procente: C 63.46, H 5.77, S 15.38.

Gef. » » 63.35, » 5.87, » 15.42.

Von den Salzen dieser Säure wurden das Kalium-, Baryum-, und Magnesiumsalz dargestellt.

Das Kaliumsalz erhält man am besten durch Auflösen der Säure in heissem Alkohol und Neutralisiren mit Normalkalilauge; beim Erkalten krystallisirt dann das Kaliumsalz in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen aus. Das Baryumsalz wurde durch Neutralisiren der Säure mit heissem Barytwasser erhalten; es krystallisirt aus Wasser in glänzenden Blättchen. Das Magnesiumsalz, durch Erhitzen der Säure mit Magnesiumoxyd und Wasser erhalten, bildet schön ausgebildete, tafelförmige Krystalle.

β-Thiobenzylcrotonsäure, $C_7H_7S.\overset{\cdot}{C}.CH_3$
$H.\overset{\cdot}{C}.CO_2H$

β-Chlorcrotonsaures Natrium reagirt mit Natriumbenzylmercaptid gerade so leicht, wie das isomere Salz. Für diese Versuche wurde eine öfters umkrystallisirte reine β-Chlorcrotonsäure verwendet, welche scharf bei 94° schmolz und somit völlig frei von der isomeren Säure war. Der Versuch wurde zunächst nach dem für die Darstellung der β-Thiobenzylisocrotonsäure angegebenen Verfahren ausgeführt. Irgend ein Unterschied in der Reactionsgeschwindigkeit der beiden isomeren Säuren konnte hierbei nicht constatirt werden. Verdünnte Schwefelsäure fällte aus dem in Wasser aufgenommenen Reactionsproducte einen reichlichen, weissen Niederschlag, der beim Umkrystallisiren aus Alkohol feine Nadeln lieferte, die unscharf zwischen 180—190° schmolzen. Durch nochmaliges Umkrystallisiren dieser Krystalle aus viel Alkohol wurde eine bei 192—194° schmelzende Säure gewonnen, deren Schmelzpunkt sich bei nochmaliger Krystallisation nicht mehr erhöhte. Diese hochschmelzende

Säure ist als die β-Thiobenzylcrotonsäure anzusehen. Aus den alkoholischen Mutterlaugen dieser Säure wurde durch fractionirtes Krystallisirenlassen eine ganz erhebliche Menge der isomeren β-Thiobenzylisocrotonsäure vom Schmp. 130° erhalten. Ich habe diesen Versuch mit reinster β-Chlorcrotonsäure (Schmp. 94°) öfters wiederholt und hierbei stets die Bildung der beiden isomeren Thiobenzylcrotonsäuren constatiren können. Bei einem quantitativen Versuche wurden aus 2.6 g β-Chlorcrotonsäure bei einstündigem Erhitzen der Einwirkungsproducte auf dem Wasserbade erhalten: 1.6 g β-Thiobenzylcrotonsäure vom Schmp. 192°, 0.6 g Säure von unbestimmtem Schmelzpunkt und 1.1 g reine β-Thiobenzylisocrotonsäure vom scharfen Schmp. 130—131°. Die beiden isomeren Säuren lassen sich verhältnissmässig leicht trennen in Folge ihres verschiedenen Löslichkeitsverhaltens in Alkohol. Die hoch schmelzende β-Thiobenzylcrotonsäure ist nämlich in Alkohol bedeutend weniger löslich, als die isomere Säure. Bei einem weiteren Versuche liess ich die conc. alkoholische Lösung des β-chlorcrotonsauren Natriums mit der berechneten Menge Natriumbenzylmercaptid, ebenfalls in Alkohol gelöst, in der Kälte unter öfterem Umschütteln längere Zeit stehen. Nachdem hierbei eine Vermehrung der Kochsalzausscheidung nicht mehr zu bemerken war, wurde aus dem Reactionsproducte nach dem Verdünnen mit Wasser durch verdünnte Schwefelsäure das Thiobenzylderivat ausgeschieden. Die Säure schmolz bei 192° und war vollkommen frei von der β-Thiobenzylisocrotonsäure. Man erhält somit in der Kälte aus der β-Chlorcrotonsäure ausschliesslich die β-Thiobenzylcrotonsäure vom Schmelzpunkt 192°

Es lag deshalb die Vermuthung nahe, dass die alkoholische Lösung des Natriumsalzes der β-Thiobenzylcrotonsäure entweder beim Erhitzen für sich, oder mit überschüssigem Natriumbenzylmercaptid theilweise das Salz der isomeren Säuren liefern würde. Verschiedene in dieser Richtung ausgeführte Versuche haben aber bestimmt ergeben, dass diese zuerst von mir aufgestellte Annahme unrichtig ist. Die alkoholische Lösung des Natriumsalzes der bei 192° schmelzenden β-Thiobenzylcrotonsäure wurde sowohl für sich, als auch mit viel Natriumbenzylmercaptid 2 Tage lang unter Rückfluss zum Sieden erhitzt, ohne dass dabei auch nur eine Spur des Salzes von der isomeren Säure entstanden wäre. Vielleicht findet diese merkwürdige Reaction in folgender Annahme ihre richtige Erklärung. Wie man in neuerer Zeit mehrfach beobachtet hat, findet bei vielen Reactionen, besonders bei ungesättigten Verbindungen, neben der einfachen Substitution auch gleichzeitig eine Anlagerung von Atomgruppen und eine sich daran schliessende Abspaltung solcher statt. Bei der Reaction zwischen β-chlorcrotonsaurem Natrium

und Natriumbenzylmercaptid wird vielleicht nicht nur das Chlor durch den Mercaptanrest substituirt, sondern auch Natriumbenzylmercaptid addirt unter Bildung einer gesättigten Verbindung. Nach der Theorie von van't Hoff-Wislicenus ist dann eine freie Rotation des Kohlenstoffsystems möglich; ist diese eingetreten, so wird Natriumchlorid abgespalten und in vollkommener Uebereinstimmung mit der stereochemischen Theorie das Salz der β-Thiobenzylisocrotonsäure gebildet.

Gegen einen derartigen Erklärungsversuch dieser Reaction spricht freilich die Thatsache, dass es bis jetzt nicht gelungen ist, das angenommene intermediäre Additionsproduct zu isoliren.

Die β-Thiobenzylcrotonsäure krystallisirt aus Alkohol in glasglänzenden Nadeln, die bei 192—194° unter Zersetzung schmelzen. Bei langsamem Erhitzen erfolgt schon bei 188° ein theilweises Schmelzen. Die Säure ist in Wasser unlöslich und wird von Alkohol und Aether weniger leicht gelöst, als die isomere Säure. Eine Löslichkeitsbestimmung hat ergeben, dass 1 Theil β-Thiobenzylcrotonsäure von 131 Theilen Alkohol bei 15° C. gelöst wird.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{12}SO_2$.

Proc.: C 63.46, H 5.77.

Gef. » » 63.35, » 5.68.

Die Salze der β-Thiobenzylcrotonsäure zeichnen sich durch grosses Krystallisationsvermögen aus; es wurden das Kalium-, Baryum- und Zinksalz dargestellt. Die letzteren beiden Salze werden durch Kochen der Säure mit Wasser und Aetzbaryt bezw. Zinkoxyd erhalten und krystallisiren in perlmutterglänzenden Blättchen. Die Unterschiede der beiden stereoisomeren β-Thiobenzylcrotonsäuren erstrecken sich nach den bis jetzt ausgeführten Untersuchungen auf folgende Punkte:

	β-Thiobenzylcrotonsäure.	β-Thiobenzylisocrotonsäure.
Configuration:	$C_7H_7 . \overset{\cdot\cdot}{C} . CH_3$ $H . \overset{\cdot\cdot}{C} . CO_2H$	$CH_3 . \overset{\cdot\cdot}{C} . SC_7H_7$ $H . \overset{\cdot\cdot}{C} . CO_2H$
Darstellung aus	β-Chlorcrotonsäure. (neben d. Isomeren)	I. β-Chlorisocrotonsäure (ausschliesslich). II. β-Chlorcrotonsäure (neben dem Isomeren). III. β-Dithiobenzylbuttersäureester mit Alkalien (ausschliesslich).
Schmelzpunkt:	192—194° unter CO_2-Entwicklung	130—131° bei 134° beginnt die CO_2-Entwicklung.
Löslichkeit in Alkohol:	1 : 131	1 : 30.

Umwandlung der β-Thiobenzylcrotonsäure (192—194°) in die isomere Säure.

Dass stereoisomere Verbindungen in einander übergeführt werden können, ist eigentlich unmittelbar in der Auffassung der Stereoisomerie begründet. Dieses Postulat der stereochemischen Theorie ist meines Wissens nirgends ausdrücklich betont worden, weil dasselbe eine Folgerung der stereochemischen Theorie ist, welche zwar in einer grossen Anzahl von Fällen, aber nicht in allen durch das Experiment bestätigt werden kann. Es ist mir z. B. seiner Zeit nicht geglückt, die Thiophenyl- und Thioäthylcrotonsäure in die entsprechenden Isomeren überzuführen, wahrscheinlich deshalb nicht, weil diese Säuren eine Zerlegung in das zugehörige Propylen und Kohlendioxyd erleiden, bevor sie in die stereoisomeren Säuren umgewandelt werden. Anders verhielt es sich mit der beständigeren β-Phenylsulfoncrotonsäure, welche keine so grosse Neigung zur Kohlendioxydabspaltung zeigt und bei 20stündigem Erhitzen auf 200—210° in ihr Stereomeres übergeführt wird. Es ist mir nun auch geglückt, die hoch schmelzende β-Thiobenzylcrotonsäure durch längeres Erhitzen im geschlossenen Rohr auf etwa 130—160° theilweise in die niedriger schmelzende Isomere umzuwandeln. Hierbei geht freilich der grösste Theil der Säure in das β-Thiobenzylpropylen über.

β-Thiobenzylpropylen, $CH_3 . \underset{\cdot\cdot}{C} . SC_7H_7$.
$H . \underset{\cdot\cdot}{C} . H$

Beide β-Thiobenzylcrotonsäuren zerfallen beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt in Kohlendioxyd und β-Thiobenzylpropylen. In Uebereinstimmung mit der Theorie erhält man aus beiden isomeren Säuren ein und dasselbe Propylen. Dieses Verhalten ist freilich keineswegs beweisend für die Stereoisomerie der beiden Säuren, denn auch structurisomere β-Thiobenzylcrotonsäuren müssen sich gleich verhalten.

Das β-Thiobenzylpropylen wird als ein farbloses, unangenehm riechendes Oel erhalten, das unscharf bei etwa 225° siedet. Es ist in Wasser unlöslich, mit Alkohol und Aether aber in jedem Verhältnisse mischbar.

296. W. Autenrieth: Ueber die Einwirkung von Phenylhydrazin auf die isomeren β-Chlorcrotonsäureester.

(Eingegangen am 17. Juni; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Wie aus der vorhergehenden Abhandlung zu ersehen ist, scheint die Gesetzmässigkeit zu bestehen, dass sauerstoffhaltige Radicale die Isomerie bei den Crotonsäuren zum Verschwinden bringen, während andrerseits durch Eintritt von Mercaptan- und Sulfonresten in das Crotonsäuremolekül die Isomerie zu Stande kommt, so dass dann zwei Reihen von isomeren Derivaten erhalten werden. Es schien mir von Interesse zu sein, festzustellen, wie sich andere Reste, z. B. stickstoffhaltige, in dieser Hinsicht verhalten würden. Nach einer Reihe von Versuchen mit Ammoniak, Anilin, Piperidin, Thioharnstoff etc. und den β-Chlorcrotonsäuren, welche zu keinen leicht fassbaren Producten führten, habe ich Phenylhydrazin auf die isomeren Aethylester der beiden β-Chlorcrotonsäuren einwirken lassen. Es hat sich alsbald gezeigt, dass diese Stoffe verhältnissmässig leicht reagiren unter Bildung von charakteristischen Substanzen. Eine einfache Substitution des Chlors durch den Phenylhydrazinrest tritt hierbei nicht ein, und gelingt es nicht, eine β-Phenylhydrazidocrotonsäure darzustellen; unter Ringschluss der Kohlenstoffkette entstehen nämlich Pyrazolonderivate. Knorr[1]) ist bei seinen Versuchen mit ungesättigten Säuren und Phenylhydrazin zu ähnlichen Ergebnissen gelangt; aus Crotonsäure erhielt derselbe durch Addition von Phenylhydrazin Phenylmethylpyrazolidon, welches durch Oxydation leicht in das entsprechende Pyrazolon überging.

Die in dieser Abhandlung beschriebenen Versuche haben bestimmt ergeben, dass die beiden isomeren β-Chlorcrotonsäureester mit Phenylhydrazin dieselben Reactionsproducte liefern, nämlich 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon vom Schmp. 127°, Bis-phenylmethylpyrazolon, salzsaures Phenylhydrazin und eine in gelbrothen Nadeln krystallisirende Substanz, welche bei 155° schmilzt und als 1-Phenyl-3-methylpyrazolon-4-azobenzol, bez. als Phenylhydrazin-1-phenyl-3-methyl-4-keto-5-pyrazolon erkannt worden ist.

Die Reaction zwischen Phenylhydrazin und den β-Chlorcrotonsäureestern vollzieht sich glatt schon bei Wasserbadtemperatur; nach wenigen Minuten beginnt bereits eine reichliche Ausscheidung von festen Reactionsproducten.

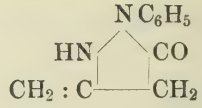
Das Bis-phenylmethylpyrazolon entsteht hierbei in secundärer Reaction durch die Einwirkung von überschüssigem Phenylhydrazin auf das zunächst gebildete 1-Phenyl-3-methylpyrazolon, von

[1]) Diese Berichte **25**, 759.

welchem jenes ein Oxydationsproduct darstellt. In vollkommener Uebereinstimmung hiermit erhält man auch bei Anwendung von sehr viel Phenylhydrazin beträchtliche Mengen des »Bispyrazolons« und andrerseits nur Spuren von Phenylmethylpyrazolon.

Die rothe, in Nadeln krystallisirende Substanz vom Schmp. 155° ist sowohl identisch mit dem von Knorr[1]) aus Phenylmethylpyrazolon und Diazobenzolchlorid erhaltenen 1-Phenyl-3-methyl-4-azobenzol, als auch mit dem aus Phenylhydrazin und Rubazonsäure dargestellten Körper. Dieser ist von Knorr für ein neues Pyrazolonderivat gehalten und als Phenylhydrazin-1-phenyl-3-methyl-4-keto-5-pyrazolon bezeichnet worden. Genaue Untersuchungen, welche im experimentellen Theil ausführlich behandelt sind, haben zu dem Ergebniss geführt, dass diese beiden auf ganz verschiedenem Wege erhaltenen Substanzen identisch sind.

Die erhaltenen Resultate sprechen zu Gunsten der Structurgleichheit und somit der Stereoisomerie bei den beiden β-Chlorcrotonsäuren. Wären nämlich diese beiden Säuren structurisomere ($\alpha\beta$)- und ($\beta\gamma$)-ungesättigte Säuren, so könnten die Ester derselben mit Phenylhydrazin nicht gut dieselbeu Reactionsproducte liefern; nur die β-Chlorcrotonsäure (Schmp. 94°) könnte ein Phenylmethylpyrazolon geben, nicht aber eine structurisomere β-Chlorisocrotonsäure, welche entweder hierbei nicht reagiren, oder ein isomeres Pyrazolon von der Zusammensetzung



liefern würde.

Experimenteller Theil.

Darstellung der beiden β-Chlorcrotonsäureäthylester.

Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf den Acetessigester erhält man neben den beiden β-Chlorcrotonsäuren stets ein gelbbraun gefärbtes Oel, welches ein Gemenge der beiden β-Chlorcrotonsäureäthylester darstellt. Hieraus kann man durch fractionirte Destillation die reinen Ester nicht erhalten, da die grösste Menge bei einer Temperatur übergeht, welche zwischen den Siedetemperaturen der beiden Ester liegt. Da ich bei meinen Versuchen nur absolut reine Ester benutzen konnte, so war ich gezwungen, dieselben aus den reinen β-Chlorcrotonsäuren selbst darzustellen. Ich habe die Ester leicht und mit quantitativer Ausbeute erhalten bei längerem

[1]) Knorr, Ueber synthetische Versuche mit Acetessigester. Ann. d. Chem. 238, 137.

Einleiten von Chlorwasserstoff in die conc. Auflösung der betreffenden Chlorcrotonsäure in absolutem Alkohol. Der so gewonnene β-Chlorisocrotonsäureäthylester destillirte bei einem Druck von 740 mm zwischen 157 und 158° über. Dieses Destillat bildet dann ein farbloses, angenehm riechendes Oel und besteht, wie aus der Analyse zu ersehen ist, aus reinem β-Chlorisocrotonsäureäthylester.

Analyse: Ber. für $C_6H_9ClO_2$.

Procente: C 49.08, H 6.06

Gef. » » 49.32, » 6.05

Der nach demselben Verfahren gewonnene β-Chlorcrotonsäureäthylester destillirte vom ersten Tropfen an zwischen 179 und 80° über; es ist somit bei der Darstellung dieses Esters keine Spur des β-Chlorisocrotonsäureesters entstanden. Dieses Verhalten ist insofern bemerkenswerth, weil ein Analogon der β-Chlorcrotonsäure, nämlich die labile Zimmtsäure (sog. Isozimmtsäure), nach den Untersuchungen von Liebermann[1]) beim Behandeln ihrer methylalkoholischen Lösung mit Chlorwasserstoff den Ester der stereomeren gewöhnlichen Zimmtsäure liefert.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf den β-Chlorisocrotonsäureäthylester.

Phenylhydrazin und β-Chlorisocrotonsäureester reagiren ziemlich leicht mit einander und zwar bei verhältnissmässig nicht zu hohen Temperaturen. Erhitzt man die Mischung auf 115° bis 130°, so tritt lebhafte Reaction ein und unter starkem Aufschäumen wird die ursprünglich flüssige Masse fest und krystallinisch. Die Reaction ist dann in wenigen Minuten beendet. Ich habe eine grosse Anzahl von Versuchen bei verschiedenen Temperaturen und mit wechselnden Mengenverhältnissen von Phenylhydrazin und dem Ester ausgeführt und dabei Folgendes gefunden.

Erhitzt man in einem Kölbchen 15 g Ester (1 Mol.) mit 22 g Phenylhydrazin (2 Mol.) 6 bis 8 Stunden lang auf dem kochenden Wasserbade, so ist der Kolbeninhalt grösstentheils zu einer bräunlichen bis rothbraunen Krystallmasse erstarrt, aus der sich meistens vier, manchmal nur drei feste Substanzen isoliren lassen, nämlich 1-Phenyl-3-methylpyrazolon, Bisphenylmethylpyrazolon, salzsaures Phenylhydrazin und eine in gelb- bis rubinrothen Nadeln krystallisirende Substanz vom Schmp. 155—156°. Zur Isolirung dieser Stoffe schüttelt man das feste Reactionsproduct mehrere Male mit grösseren Mengen Aether tüchtig aus, hierbei bleibt ein reichlicher, weisser Rückstand von Bis-phenylmethylpyrazolon und salzsaurem Phenylhydrazin. Kocht man diesen mit Wasser aus, so geht das salzsaure Phenylhydrazin in Lösung und man

[1]) Diese Berichte 23, 512.

kann im Filtrate mit Silbernitrat die Salzsäure, mit Fehling'scher Lösung das Phenylhydrazin nachweisen. Verschiedene Male ist aus der wässrigen Flüssigkeit das salzsaure Phenylhydrazin in glänzenden Blättchen vom Schmp. 243—246° auskrystallisirt. Das reine Hydrochlorat, von dem der Schmelzpunkt in der Literatur nicht angegeben ist, und welches ich zum besseren Vergleiche dargestellt habe, schmilzt gleichfalls bei dieser Temperatur; einige Grade vor dem Schmelzen färbt sich das Salz bräunlich.

Das durch Auskochen mit Wasser vom salzsauren Phenylhydrazin befreite »Bispyrazolon« wird hierbei meist schon ziemlich rein erhalten; zur weiteren Reinigung löst man es in viel siedendem Alkohol auf und fällt es aus dieser Lösung mit viel Wasser; hierbei wird das Bisphenylmethylpyrazolon als ein glänzend weisses, krystallinisches Pulver erhalten.

Der oben erhaltene stark gefärbte ätherische Auszug hinterlässt beim Verdunsten einen braun bis rothbraun gefärbten Rückstand von Phenylmethylpyrazolon, Phenylmethylpyrazolonazobenzol und überschüssigem Phenylhydrazin. Man löst diesen Rückstand in ziemlich viel Alkohol auf, behandelt diese Lösung längere Zeit auf dem Wasserbade mit Thierkohle und filtrirt ab. Aus dem Filtrate krystallisirt der »Azokörper« in langen, rubinrothen Nadeln aus. Beim Concentriren der Mutterlauge erhält man meist noch eine weitere Menge an rother Substanz. Die Mutterlauge hiervon wird dann eingedampft, der Rückstand mit Wasser ausgekocht und filtrirt. Aus diesem Filtrate scheidet sich dann das 1-Phenyl-3-methylpyrazolon vom Schmp. 127° in feinen Nadeln aus.

Wenn bei der Reaction zwischen Phenylhydrazin und dem β-Chlorisocrotonsäureester nur wenig »Azokörper«, dagegen viel Phenylmethylpyrazolon entstanden ist, dann kann man zur Trennung beider auch das verschiedene Löslichkeitsverhalten derselben in Aether benutzen. Man durchrührt dieses Gemenge mit kaltem Aether, wobei das »Pyrazolon« grösstentheils zurückbleibt, während der »Azokörper« vollständig in Lösung geht.

Wählt man ein anderes Verhältniss zwischen Phenylhydrazin und dem Ester, so tritt auch eine Aenderung in den Reactionsproducten ein. Werden beide Substanzen im Verhältnisse gleicher Moleküle in Reaction gebracht, so entstehen nur geringe Mengen von Bisphenylmethylpyrazolon und »Azoderivat« neben viel Phenylmethylpyrazolon. Lässt man andrerseits überschüssiges Phenylhydrazin (2—4 Mol.) auf den Ester einwirken, so erhält man beträchtliche Mengen Bisphenylmethylpyrazolon und Azokörper und nur Spuren von »Knorr'schem Pyrazolon«.

Erklärung der Reaction. Das erhaltene Phenylmethylpyrazolon, welches, wie ich weiter unten zeigen werde, bestimmt identisch ist mit dem von Knorr[1]) aus Acetessigester und Phenylhydrazin dargestellten Pyrazolon entsteht aus dem β-Chlorisocrotonsäureester nach folgender Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_3 . C . Cl \\ \| \\ H . C . CO_2C_2H_5 \end{matrix} + 2C_6H_5 . NH . NH_2 = \begin{matrix} CH_3 . C . NH \\ \| \quad >NC_6H_5 \\ H . C . CO \end{matrix} + C_2H_6O + C_6H_5NH . NH_3Cl.$$

Eventuell bildet sich durch Verschiebung der doppelten Bindung innerhalb des Pyrazolonringes die tautomere Form des Phenylmethylpyrazolons:

$$\begin{matrix} CH_3 . C : N \\ | \quad >NC_6H_5. \\ H_2C . CO \end{matrix}$$

Das Bisphenylmethylpyrazolon entsteht bei dieser Reaction secundär durch die oxydirende Einwirkung des überschüssigen Phenylhydrazins auf das zuerst gebildete Phenylmethylpyrazolon.

Diese Annahme findet ihre Stütze in dem von Knorr ausgeführten Experiment, der das »Bispyrazolon« durch Kochen von 1 Theil Phenylmethylpyrazolon mit 2—3 Theilen Phenylhydrazin, also bei etwa 160—180° erhalten hat. Ich habe den Knorr'schen Versuch wiederholt, nur mit dem Unterschiede, dass ich in Uebereinstimmung mit meinen sonstigen Versuchsbedingungen die beiden Substanzen bei Wasserbadtemperatur auf einander einwirken liess; hierbei wurde ebenfalls, nur in geringerer Menge, das Bisphenylmethylpyrazolon gebildet.

Hinsichtlich der Bildung des rothen »Azokörpers« vom Schmp. 155° konnte man von vornherein annehmen, dass er in zweiter Phase der Reaction durch Einwirkung von überschüssigem Phenylhydrazin auf das Phenylmethylpyrazolon, bezw. »Bispyrazolon« entstanden wäre. — Eine solche Annahme ist aber nicht zulässig, indem es nicht gelingt, die rothe Substanz aus diesen beiden Componenten darzustellen. Verschiedene in dieser Richtung ausgeführte Versuche haben ein negatives Resultat ergeben. Sehr wahrscheinlich wirkt das Phenylhydrazin zunächst zweimal substituirend auf den β-Chlorisocrotonsäureester ein, indem nicht nur das Chlor ersetzt wird, sondern auch gleichzeitig, wie bei der Osazonreaction, ein zweites Molekül Phenylhydrazin an der benachbarten Methingruppe eingreift unter Bildung eines $\alpha\beta$-Diphenylhydrazidocrotonsäureesters,

[1]) Knorr, Ann. d. Chem. 238, 137—230.

$CH_3 . C(NH . NHC_6H_5) : C(NH . NHC_6H_5) . CO_2C_2H_5$; aus diesem dürfte dann in 2. Phase der Reaction das Pyrazolonderivat entstehen:

$$\begin{array}{ccc} CH_3 . C . NH . NHC_6H_5 & & CH_3 . C . NH \\ \| & = & \| \quad >NC_6H_5 \\ C_6H_5NH . NHC . CO . OC_2H_5 & & C_6H_5N : N . C . CO \end{array}$$

$$+ C_2H_6O + 2H.$$

Dieses angenommene intermediäre Product konnte freilich in dem Reactionsproducte aus Phenylhydrazin und β-Chlorisocrotonsäureester nicht gefunden werden.

1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon.

Das bei der beschriebenen Reaction erhaltene Phenylmethylpyrazolon ist bestimmt identisch mit dem von Knorr (l. c.) aus Acetessigester und Phenylhydrazin erhaltenen Körper. Die Identität der beiden auf verschiedenem Wege erhaltenen Pyrazolone wird durch folgende Thatsachen bewiesen:

1. Beide Pyrazolone schmelzen scharf bei 127°.

2. Beide Pyrazolone geben beim Erhitzen mit Eisenchlorid Pyrazolblau.

3. Beide Pyrazolone geben beim Erhitzen mit überschüssigem Phenylhydrazin ein und dasselbe Bisphenylmethylpyrazolon.

Die Analyse des aus dem β-Chlorisocrotonsäureester erhaltenen Phenylmethylpyrazolons ergab einen Stickstoffgehalt von 16.04 pCt., während sich der theoretische Werth zu 16.09 pCt. berechnet.

Bisphenylmethylpyrazolon.

Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf den β-Chlorisocrotonsäureester wurde stets, aber in sehr wechselnder Menge, eine in Wasser und kaltem Alkohol fast unlösliche weisse Substanz erhalten, welche von den Alkalien aufgelöst und aus dieser Lösung durch Säuren wieder unverändert gefällt wurde. Die Substanz ist durch die Analyse und ihre Eigenschaften bestimmt als Bisphenylmethylpyrazolon erkannt worden. Anfangs habe ich diesen Körper für ein dem Knorr'schen Phenylmethylpyrazolon isomeres Derivat gehalten, da er nämlich in siedendem Alkohol und in Ammoniak löslich war, während nach den Literaturangaben das Bisphenylmethylpyrazolon in diesen Lösungsmitteln unlöslich sein sollte. Die Analyse konnte zudem keinen sicheren Aufschluss darüber geben, ob in diesem Körper ein einfaches oder ein »Bispyrazolon« vorliegen würde. Ich habe daher meine Substanz durch Darstellung einiger Derivate näher zu charakterisiren versucht; es ist mir auch geglückt, schön krystallisirende Abkömmlinge derselben darzustellen, nämlich ein Acetyl-, Benzoyl- und Benzolsulfonderivat. — Der hohe, nicht bestimmbare Schmelzpunkt, sowie die geringe Löslichkeit in fast allen Lösungsmitteln legten die Vermuthung nahe, dass diese

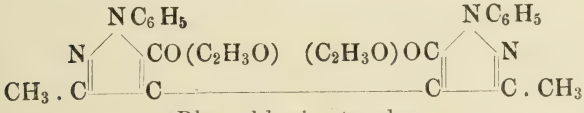
Substanz mit dem Bisphenylmethylpyrazolon identisch wäre. Die Angaben über die Unlöslichkeit desselben in Alkohol und in Ammoniak mussten dann auf einem Irrthume beruhen. Zum besseren Vergleiche habe ich daher nach der Vorschrift von Knorr das »Bispyrazolon« dargestellt; es zeigte sich alsbald, dass meine Vermuthung richtig war, indem sich dasselbe sowohl in viel siedendem Alkohol, als auch in heissem Ammoniak auflöste. Die völlige Identität meiner Substanz mit dem Knorr'schen »Bispyrazolon« wurde durch die Darstellung der erwähnten Derivate bestimmt bewiesen. Alle diese Derivate waren mit den aus meinem Körper dargestellten Acidylverbindungen identisch und zeigten scharf dieselben Schmelzpunkte.

Analyse des aus dem β-Chlorisocrotonsäureester dargestellten Bisphenylmethylpyrazolons. Ber. für $C_{20}H_{18}N_4O_2$.

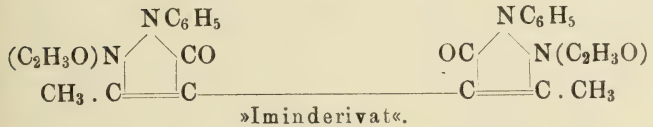
Procente: C 69.36, H 5.20.

Gef. » » 69.09, » 5.38.

Diacetyl-Bisphenylmethylpyrazolon,



»Phenolderivat« oder



»Iminderivat«.

Erhitzt man die Lösung des Bisphenylmethylpyrazolons in überschüssigem heissen Essigsäureanhydrid einige Minuten zum Sieden, giesst dann unter Umschütteln in viel Wasser, so scheidet sich das Acetylderivat meist als eine harzige, zusammengeklumpte Masse aus. Zur Reindarstellung wird diese mit Sodalösung ausgeschüttelt und mehrere Male aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt; hierbei erhält man das diacetylirte Bisphenylmethylpyrazolon in feinen Krystallnadeln.

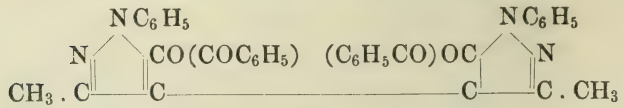
Analyse: Ber. für $C_{24}H_{22}N_4O_4$.

Procente: C 66.97, H 5.11, N 13.02.

Gef. » » 67.15, » 5.14, » 13.08.

Das Diacetyl-Bisphenylmethylpyrazolon krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln, die bei 132—134° schmelzen und die in Wasser fast unlöslich, in Alkohol, Aether und Chloroform ziemlich leicht löslich sind. Natriumcarbonat wirkt auch beim Erhitzen auf dasselbe nicht ein, wohl aber conc. Kalilauge, welche das Acetylderivat verseift; überschüssige Säure fällt aus dieser alkalischen Flüssigkeit Bisphenylmethylpyrazolon aus.

Dibenzoyl-Bisphenylmethylpyrazolon,



»Phenolderivat« oder »Iminderivat«

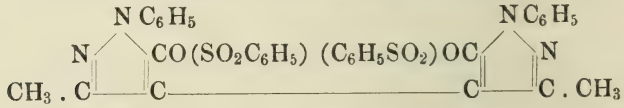
(vergl. vorhergehende Verbindung).

Wird nach der Methode von Baumann-Schotten durch Schütteln der Lösung des Bisphenylmethylpyrazolons in überschüssiger Natronlauge mit Benzoylchlorid dargestellt. Die Flüssigkeit muss während der Benzoylirung natürlich alkalisch bleiben. Das Benzoylderivat scheidet sich hierbei als ein weisser, krümliger Niederschlag aus, der mit Wasser gut ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt wird.

Analyse: Ber. für $C_{34}H_{26}N_4O_4$.
Procente: C 73.64, H 4.70, N 10.11.
Gef. » » 73.89, » 4.77, » 10.50.

Das Dibenzoylderivat des Bisphenylmethylpyrazolons krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln, die bei 189—190° schmelzen und in Wasser nicht, in Alkohol, Aether und Chloroform aber reichlich löslich sind. Es verhält sich somit wie das Diacetylderivat und giebt auch wie dieses mit Eisenchlorid kein Pyrazolblau.

Dibenzolsulfon-Bisphenylmethylpyrazolon,



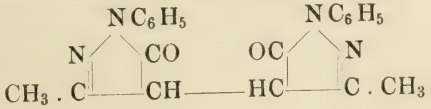
»Phenolderivat« oder »Iminderivat«.

Erhitzt man die Lösung des Bisphenylmethylpyrazolons in überschüssiger Natronlauge zum Sieden und fügt dann unter Umschütteln etwas mehr als die berechnete Menge Benzolsulfochlorid hinzu, so scheidet sich ein weisser, amorpher Niederschlag ab. Wird derselbe ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt, so erhält man das Dibenzolsulfonderivat des Bisphenylmethylpyrazolons in feinen Nadeln vom Schmp. 190°.

Analyse: Ber. für $C_{32}H_{26}N_4S_2O_6$.
Procente: C 61.34, H 4.15, N 8.94.
Gef. » » 60.75, » 4.52, » 9.11.

Dieses Benzolsulfonderivat wird von Wasser nicht, von kaltem Alkohol wenig, von siedendem Alkohol sowie von Aether reichlich gelöst. Mit Hülfe dieses Derivates kann man selbst kleine Mengen von Bisphenylmethylpyrazolon nachweisen.

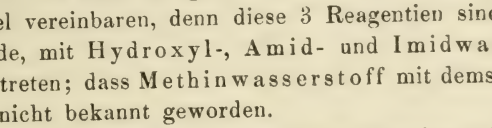
Die drei beschriebenen Acidylverbindungen sind ohne Zweifel von iniger Bedeutung für die Beurtheilung der Constitution des Bis-)henylmethylpyrazolons, dem Knorr den Ausdruck



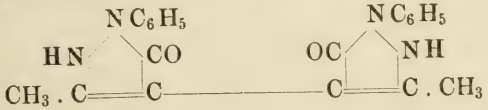
eilegt.

Das Verhalten des Bisphenylmethylpyrazolons gegen Essigsäure-nhydrid und besonders gegen Benzoylchlorid resp. Benzol-ulfochlorid und Natronlauge lässt sich nicht ohne Weiteres mit ieser Formel vereinbaren, denn diese 3 Reagentien sind bekanntlich ur im Stande, mit Hydroxyl-, Amid- und Imidwasserstoff in Reaction zu treten; dass Methinwasserstoff mit demselben reagirt, st bis jetzt nicht bekannt geworden.

Diese Reactionen nöthigen daher zu der Annahme, dass dem Bis-)henylmethylpyrazolon entweder eine andere, als die bisher ange-ommene Constitution zukommt, oder dass es wie das Phenylmethyl-)yrazolon in die Reihe der tautomeren Substanzen zu zählen ist. Nach dem aufgefundenen Verhalten muss man dem Bisphenylmethyl-)yrazolon entweder die »Phenolformel«



)der die »Iminformel«



geben.

Die letztere Auffassung über das Bispyrazolon als tautomere Substanz dürfte wohl die richtige sein. Während nämlich die erhal-tenen Acidylderivate zu der Annahme der Phenol- oder Iminform zwingen, spricht die Synthese des Bisphenylmethylpyrazolons aus Diacetbernsteinsäureäther und Phenylhydrazin[1]) entschieden zu Gunsten der Knorr'schen Formel.

Nef[2]) hat vor Kurzem aus dem Phenylmethylpyrazolon (Schmp. 127°) zwei isomere Monobenzoylderivate dargestellt, welche ohne Zweifel unter Zugrundelegung der tautomeren Formen des »Pyrazolons« ihre richtige Erklärung finden. Bei der Darstellung der beschriebenen Acidylderivate des Bisphenylmethylpyrazolons habe ich die Reactionsproducte genau auf Isomere untersucht; niemals konnte ich auch nur eine Spur von solchen nachweisen.

[1]) Knorr, diese Berichte 17, 2050. [2]) Ann. d. Chem. 266, 52.

1-Phenyl-3-methylpyrazolon-4-azobenzol (oder Hydrazinderivat; vergl. weiter unten).

Wie bereits erwähnt, entsteht bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf den β-Chlorisocrotonsäureäthylester eine in Nadeln krystallisirende, rothgefärbte Substanz vom Schmp. 155°, welche sich zunächst mit dem von Knorr aus Diazobenzolchlorid und Phenylmethylpyrazolon erhaltenen 1-Phenyl-3-methylpyrazolon-4-azobenzol als identisch erwiesen hat.

Die Menge Substanz, die sich bildet, ist abhängig von der Temperatur und besonders von dem Verhältnisse zwischen Phenylhydrazin und β-Chlorisocrotonsäureester. Je höher nämlich die Temperatur bei dieser Reaction steigt und je mehr Phenylhydrazin vorhanden ist, desto grössere Mengen derselben werden erhalten.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{14}N_4O$.

Procente: C 69.06, H 5.03, N 20.14.

Gef. » » 69.02, » 5.45, » 19.94.

Nach Knorr schmilzt das 1-Phenyl-3-methylpyrazolon-4-azobenzol bei 155° und ist in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, jedoch ziemlich leicht löslich in heisser Natronlauge. Diese Eigenschaften hat auch meine aus dem β-Chlorisocrotonsäureester dargestellte Substanz gezeigt. Knorr hat ferner gefunden, dass die rothbraun gefärbte Lösung des Azokörpers in starker Salpetersäure bei gelindem Erwärmen einen hellgelb gefärbten Niederschlag eines Nitroderivates von keinem scharfen Schmelzpunkt ausscheidet. Genau so verhielt sich meine Substanz, so dass die Identität der beiden auf verschiedenem Wege erhaltenen Substanzen feststeht. Da der Schmelzpunkt des Nitroderivates kein scharfer ist, wie Knorr gefunden hat, so war zu vermuthen, dass dasselbe keinen einheitlichen Körper darstellt. In der That ist es mir auch geglückt, aus dem gelb gefärbten Reactionsproducte zwei Nitrokörper zu isoliren, nämlich ein Mononitro- und ein Dinitroderivat des Phenylmethylpyrazolonazobenzols.

Zur Trennung beider kocht man das Rohproduct mit viel Alkohol aus und vermischt das alkoholische Filtrat mit Wasser; hierdurch wird ein flockiger orangefarbener Niederschlag gefällt, welcher aus dem Mononitrokörper besteht. — Der in Alkohol unlösliche Theil wird dann in siedendem Chloroform gelöst und diese Lösung mit viel Alkohol vermischt; beim Erkalten scheidet sich hierbei das Dinitroderivat als hellgelber, amorpher Niederschlag aus.

Die beiden Nitroderivate werden bei diesem Trennungsverfahren fast rein erhalten, wie aus den Analysen zu ersehen ist.

Analyse der orangefarbenen Substanz.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{13}N_5O_3$.

Procente: N 21.62.

Gef. » » 21.52.

V. 29, 17.4
A. 1636

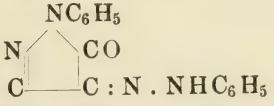
Hieraus ist zu ersehen, dass in der orangefarbenen Substanz ein Mononitroderivat des Phenylmethylpyrazolonazobenzols vorliegt. Dieselbe schmilzt bei etwa 234° unter vollständiger Zersetzung, ist in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol sehr wenig, in siedendem Alkohol und in Chloroform ziemlich löslich.

Analyse der hellgelben Substanz.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{12}N_6O_5$.
Procente: C 52.17, H 3.26, N 22.82.
Gef. » » 51.72, » 3.88, » 22.72.

Die gefundenen Analysenwerthe stimmen somit ziemlich gut für ein Dinitroderivat des Phenylmethylpyrazolonazobenzols. Dasselbe schmilzt unter Zersetzung bei 292—294° und ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, in heissem Chloroform aber in reichlicher Menge löslich.

Knorr (l. c.) hat ein Isomeres von obigem Azokörper, das Phenylhydrazin-1-phenyl-3-methyl-4-keto-5-pyrazolon, beschrieben und demselben die Constitution



gegeben; es wurde durch Erhitzen von äquivalenten Mengen Rubazonsäure und Phenylhydrazin dargestellt und durch Umkrystallisiren aus Eisessig in goldgelben Nadeln vom Schmp. 155° erhalten. Nach meinen Untersuchungen lag die Vermuthung nahe, dass dieses Phenylhydrazinderivat mit dem Phenylmethylpyrazolonazobenzol identisch wäre, mit dem es ja im Aussehen und Schmelzpunkt vollkommen übereinstimmt. Knorr giebt freilich von dem Hydrazinkörper nicht an, dass er durch Salpetersäure nitrirt werde.

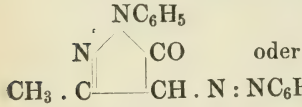
Zum besseren Vergleiche habe ich daher sowohl den »Azokörper« aus Phenylmethylpyrazolon und Diazobenzolchlorid, als auch den »Hydrazinkörper« aus Rubazonsäure und Phenylhydrazin dargestellt. Hierbei befolgte ich genau die von Knorr gege[illegible] schriften, und zwar ging ich zur Darstellung der Rubazonsäure vom Phenylmethylpyrazolon aus. — Zum Nachweis der Identität der drei auf verschiedenem Wege erhaltenen rothen Substanzen vom Schmp. 155° wurden zunächst Löslichkeitsbestimmungen in Alkohol ausgeführt. Je 0.2 g wurden mit 10 ccm Alkohol unter öfterem Umschütteln längere Zeit stehen gelassen, dann wurden je 6 ccm Filtrat im tarirten Schälchen zur Trockne verdampft; die betreffenden Rückstände wogen, und zwar von der Substanz:

1) aus β-Chlorisocrotonsäureester und Phenylhydrazin . 0.012 g
2) » Rubazonsäure und Phenylhydrazin . . . . . 0.0118 »
3) » Phenylmethylpyrazolon und Diazobenzolchlorid . 0.0119 »

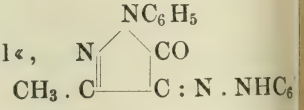
Ein Theil von 1) wird somit von 500 Theilen
» » » 2) » » » 510 »
» » » 3) » » » 504 »
} Alkohol gelöst.

Die drei Substanzen lösen sich demnach in demselben Verhältnisse in Alkohol auf. Die aus Rubazonsäure gewonnene Substanz wurde ferner mit starker Salpetersäure erwärmt; hierbei verlief die Reaction genau so, wie bei dem »Azokörper«, indem die beiden beschriebenen Nitroderivate von den angegebenen Eigenschaften erhalten wurden.

Es unterliegt somit keinem Zweifel, dass die drei auf so ganz verschiedenem Wege erhaltenen Substanzen vom Schmelzpunkt 155° identisch sind; es ist nur noch der Nachweis zu führen, welche Constitution diesem Körper zukommt, ob die »Azoformel«,



oder die »Hydrazinformel«,



Einwirkung von Phenylhydrazin auf den β-Chlorcrotonsäureäthylester vom Siedepunkt 178°.

Verschiedene mit dem Aethylester der β-Chlorcrotonsäure ausgeführte Versuche haben bestimmt ergeben, dass dieser Ester mit Phenylhydrazin unter den gleichen Bedingungen auch die gleichen Reactionsproducte, wie der isomere β-Chlorisocrotonsäureester liefert. Diese Thatsache ist von wesentlicher Bedeutung für die Beurtheilung der Isomerieverhältnisse der beiden β-Chlorcrotonsäuren; sie spricht durchaus zu Gunsten der Stereoisomerie dieser beiden Säuren.

Während die Ester der beiden β-Chlorcrotonsäuren mit Phenylhydrazin leicht unter Bildung charakteristischer, gut krystallisirender Producte reagiren, gelingt es nicht, aus den freien Säuren selbst einheitliche Substanzen zu isoliren; hierbei treten stets weitergehende Zersetzungen ein.

297. W. Autenrieth: Ueber einige neue Säurederivate der beiden isomeren β-Chlorcrotonsäuren.

(Eingeg. am 17. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Bei den bisher dargestellten einfachen Substitutionsderivaten der beiden isomeren Crotonsäuren wurden innerhalb des Säureradicals, nämlich durch Substitution des Chlors in den isomeren β-Chlorcrotonsäuren, gewisse Atomgruppen in das Molekül eingeführt, z. B. der Aethoxyl-, Benzoxyl-, Thiophenyl- und Phenylsulfonrest. Es schien deshalb von einigem Interesse zu sein, solche Substitutionen zur Ausführung zu bringen, bei denen das extraradicale Chlor der beiden isomeren β-Chlorcrotonsäurechloride würde ersetzt werden. Hierbei hat sich gezeigt, dass diese beiden Säurechloride äusserst reactionsfähige Substanzen sind, indem man leicht das extraradicale Chlor derselben durch den Ammoniak-, Anilin-, Naphtylaminrest, sowie durch Naphtoxyl, Phenoxyl u. s. w. ersetzen kann. Es wurden dabei zwei Reihen von isomeren Säurederivaten erhalten; ein Verschwinden der Isomerie wurde in keinem Falle beobachtet.

Den beiden β-Chlorcrotonsäuren mussten zwei verschiedene Säurechloride entsprechen; dieselben konnten unmöglich identisch sein, was schon aus der Darstellung der beiden β-Chlorcrotonsäuren aus Acetessigester und Phosphorpentachlorid hervorgeht; hierbei entsteht nämlich zunächst ein Gemisch der beiden Säurechloride, welche dann bei der Verseifung mit Wasser die beiden isomeren Säuren liefern. Für die folgenden Versuche habe ich die Säurechloride aus den reinen β-Chlorcrotonsäuren dargestellt, und zwar durch Mischen äquivalenter Mengen von freier Säure und Phosphorpentachlorid unter guter Eiskühlung; hierbei tritt eine sehr stürmische Reaction ein, indem unter reichlicher Entwicklung von Chlorwasserstoff die Masse zu einer farblosen Flüssigkeit zusammenschmilzt. Bei einer Darstellung versuchte ich durch fractionirte Destillation die Säurechloride ganz rein zu erhalten; dieser Versuch hat ergeben, dass das β-Chlorisocrotonsäurechlorid fast unzersetzt überdestillirt; ferner dass das Chlorid der β-Chlorcrotonsäure vom Schmp. 94° bei der Destillation fast vollständig in das Chlorid der isomeren Säure übergeht; aus dem Destillate dieses Chlorids wurde durch Zersetzung mit Wasser die reine β-Chlorisocrotonsäure (Schmp. 59°) und keine Spur des Ausgangsmaterials erhalten. Das β-Chlorisocrotonsäurechlorid konnte übrigens auch durch öftere Destillation nicht rein erhalten werden, da sich in dem farblosen, an der Luft stark rauchenden Destillate stets beträchtliche Mengen von Phosphoroxychlorid bezw. -pentachlorid vorgefunden

haben. Die grösste Menge ist zwischen 122 und 140° überdestillirt. Zu den vorliegenden Versuchen habe ich stets die rohen, mit Phosphoroxychlorid gemengten Säurechloride, wie sie aus den freien Chlorcrotonsäuren mit Phosphorpentachlorid unter Abkühlung erhalten wurden, verwendet.

β-Chlorisocrotonsäureamid, $CH_3 . \underset{\cdot\cdot}{C} . Cl$
$H . \underset{\cdot\cdot}{C} . CO . NH_2$.

Das β-Chlorisocrotonsäurechlorid reagirt mit conc. wässrigem Ammoniak sehr heftig unter Aufkochen der Flüssigkeit und Ausstossung weisser Dämpfe. Man bringt zur Darstellung des Amids das rohe Säurechlorid in eine geräumige Kochflasche, stellt diese in eine Kältemischung aus Eis und Kochsalz und lässt tropfenweise unter tüchtigem Umschütteln conc. Ammoniak im Ueberschusse zufliessen; auch hierbei erwärmt sich die Reactionsflüssigkeit noch ziemlich stark; oder man lässt umgekehrt das Säurechlorid zu dem abgekühlten conc. Ammoniak zufliessen, was zulässig ist, da selbst bei grossem Ueberschuss von Ammoniak das intraradicale Chlor durch den Ammoniakrest hierbei nicht ersetzt wird. Beim Erkalten erstarrt dann das Reactionsproduct meist zu einem Krystallbrei, der mit Aether öfter ausgeschüttelt wird. Beim Verdunsten des Aethers hinterbleibt ein dicker Syrup, der alsbald zu Krystallblättchen erstarrt. Dieser Rückstand wird entweder aus Chloroform oder aus Wasser umkrystallisirt, wobei das Säureamid in weissen, glänzenden Blättchen gewonnen wird.

Analyse: Ber. für C_4H_6ClNO.
Procente: C 40.12, H 5.03, Cl 29.69, N 11.72.
Gef. » » 40.04, » 5.37, » 29.28, » 11.65.

Das β-Chlorisocrotonsäureamid krystallisirt aus Chloroform oder Wasser in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen, die bei 109—110° schmelzen und die von kaltem Wasser wenig, von heissem Wasser, sowie von Alkohol, Aether und Chloroform ziemlich reichlich gelöst werden. Das Amid ist gegen verdünnte Mineralsäuren beständig und kann selbst mit Salzsäure längere Zeit erhitzt werden, ohne dass Verseifung eintritt. Durch kochende Alkalien wird es hingegen zerlegt und zwar wurde beim Erhitzen mit der berechneten Menge Normalkalilauge reichlich Chlorwasserstoff abgespalten; erhebliche Mengen des Amids blieben aber hierbei unverseift. Es erfolgt somit früher Abspaltung von Chlorwasserstoff als Verseifung des Amids. Wird dasselbe mit Wasser im geschlossenen Rohre 6—8 Stunden auf 120—140° erhitzt, so tritt theilweise Zerlegung in β-Chlorisocrotonsäure und Ammoniak ein. — Bei der Darstellung des Amids aus dem β-Chlorisocrotonsäurechlorid und Ammoniak wurde nur dieses eine Derivat vom Schmp. 109—110° erhalten. Die Löslichkeits-

bestimmung in Wasser hat ergeben, dass 1 Th. β-Chlorisocrotonsäureamid bei 15° von 86 Th. Wasser gelöst wird.

β-Chlorcrotonsäureamid, $\begin{matrix} Cl \,.\, \ddot{C} \,.\, CH_3 \\ H \,.\, \ddot{C} \,.\, CONH_2 \end{matrix}$.

Das Chlorid der β-Chlorcrotonsäure (Schmp. 94°) reagirt mit conc. wässrigem Ammoniak gerade so leicht wie das isomere Säurechlorid. Aus der ätherischen Lösung hinterbleibt das Säureamid in feinen, wenig glänzenden Nadeln; das isomere Amid krystallisirt hierbei in glänzenden Blättchen. Zur Reindarstellung des β-Chlorcrotonsäureamids wird der Aetherrückstand aus Chloroform oder wenig Wasser umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für C_6H_4ClNO.

Procente: N 11.72.

Gef. » » 11.70.

Das β-Chlorcrotonsäureamid krystallisirt aus Wasser entweder in klaren, durchsichtigen, schön ausgebildeten Prismen oder in weissen, nicht glänzenden Nadeln; es schmilzt auch nach öfterem Umkrystallisiren bei 99—101° und wird von Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform reichlich gelöst. — Die Löslichkeitsbestimmung in Wasser hat ergeben, dass 1 Th. β-Chlorcrotonsäureamid von 22 Th. Wasser von 15° C. gelöst wird.

Es ist anzunehmen, dass dem β-Chlorcrotonsäureamid die labile Configuration der beiden isomeren Säureamide zukommt, nämlich mit der Fernstellung von Chlor und Amid im Molekül; das negative Chlor dürfte nämlich einen orientirenden Einfluss auf die positive Amidgruppe ausüben, sodass das β-Chlorisocrotonsäureamid mit Cl und NH_2 in der Nahestellung die begünstigte, stabile Modification darstellen wird. Wenn diese Annahme richtig ist, so sollte das β-Chlorcrotonsäureamid vom Schmp. 99° unter dem Einflusse der richtenden Kräfte beim Erhitzen in das isomere Amid umgewandelt werden. Das Experiment hat dieser Voraussetzung nicht entsprochen; erhitzt man das β-Chlorcrotonsäureamid im geschlossenen Rohr 6 Stunden lang auf 180—200°, so tritt vollständige Zersetzung des Amids ein; erhitzt man auf nur 150—160°, so erfolgt ebenfalls unter starker Verkohlung weitgehende Zersetzung; man kann aber dann geringe Mengen des Ausgangsmaterials wieder gewinnen. Somit scheint es, dass das β-Chlorcrotonsäureamid (Schmp. 99°) schon unterhalb der Temperatur, bei der es vielleicht in das Isomere übergeführt wird, eine Zersetzung erleidet.

β-Chlorisocrotonsäureanilid, $\begin{matrix} CH_3 \,.\, \ddot{C} \,.\, Cl \\ H \,.\, \ddot{C} \,.\, CO \,.\, NHC_6H_5 \end{matrix}$.

Die Säurechloride der β-Chlorcrotonsäuren reagiren bei Gegenwart von überschüssiger Natronlauge mit Anilin, Naphtylamin

und Phenolen gerade so leicht wie Benzoylchlorid. — Bei der Darstellung dieses Anilids wie der im Folgenden beschriebenen Verbindungen habe ich daher stets nach der Baumann-Schotten'schen Benzoylirungsmethode gearbeitet und dabei gefunden, dass die betreffenden Crotonsäurederivate in quantitativer Ausbeute erhalten werden. Zur Darstellung des Anilids versetzt man Anilin mit viel Wasser und Natronlauge und lässt unter tüchtigem Umschütteln und Abkühlen das β-Chlorisocrotonsäurechlorid tropfenweise zufliessen. Das Anilid scheidet sich hierbei als eine krümlige Masse aus, welche ausgewaschen und aus verdünntem Alkohol unter Zuhülfenahme von Thierkohle umkrystallisirt wird.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{10}NClO$.

Procente: C 61.41, H 5.12, N 7.22, Cl 18.09.

Gef. » » 61.02, » 5.50, » 7.50, » 17.66.

Das β-Chlorisocrotonsäureanilid krystallisirt aus Alkohol in stark glänzenden, flachen Nadeln, die scharf bei 106° schmelzen und die von Wasser nicht, von Alkohol und Aether aber ziemlich leicht gelöst werden. Das Anilid hat schwach basische Eigenschaften; es wird von kalter conc. Schwefelsäure aufgelöst und aus dieser Lösung durch Wasser wieder unverändert gefällt.

β-Chlorcrotonsäureanilid, $\begin{matrix} Cl \cdot \dot{C} \cdot CH_3 \\ H \cdot \ddot{C} \cdot CO \cdot NHC_6H_5 \end{matrix}$.

Das Chlorid der hoch schmelzenden β-Chlorcrotonsäure reagirt mit Anilin bei Gegenwart von überschüssiger Natronlauge gerade so leicht wie das isomere Chlorid; das Reactionsproduct wird am besten aus Alkohol umkrystallisirt.

Man erhält hierbei nur ein Anilid, das bestimmt verschieden ist von dem β-Chlorisocrotonsäureanilid.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{10}ClNO$.

Procente: C 61.35, H 5.20, N 7.22.

Gef. » » 60.98, » 5.60, » 7.20.

Das β-Chlorcrotonsäureanilid krystallisirt aus Alkohol in feinen Prismen, die bei 123—124° schmelzen; dieser Schmelzpunkt bleibt auch bei öfterem Umkrystallisiren constant. Gegen Lösungsmittel verhält es sich wie das isomere Anilid.

β-Chlorisocrotonsäure-α-naphtylamid,

$\begin{matrix} CH_3 \cdot \dot{C} \cdot Cl \\ H \cdot \ddot{C} \cdot CO \cdot \alpha NHC_{10}H_7 \end{matrix}$.

Entsteht in quantitativer Ausbeute beim Schütteln von α-Naphtylamin, überschüssiger Natronlauge und β-Chlorisocrotonsäurechlorid. Ein öfteres Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol unter Zuhülfenahme von Thierkohle ist meistens nothwendig, um das Naphtylamid ganz farblos zu erhalten.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}NClO$.
Procente: C 68.45, H 4.89, N 5.70.
Gef. » » 68.31, » 5.09, » 5.74.

Das β-Chlorisocrotonsäure-α-naphtylamid krystallisirt aus Alkohol in flachen, glänzenden Nadeln, die scharf bei 155° schmelzen. In Wasser unlöslich, wird es von Alkohol und Aether ziemlich leicht gelöst.

β-Chlorcrotonsäure-α-naphtylamid, $\begin{matrix} Cl\,.\,\dot{\dot{C}}\,.\,CH_3 \\ H\,.\,\dot{\dot{C}}\,.\,CO\,.\,\alpha NH\,C_{10}H_7. \end{matrix}$

Entsteht aus dem β-Chlorcrotonylchlorid in der gleichen Weise wie das isomere Naphtylamid.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{14}NOCl$.
Procente: C 68.45, H 4.89, N 5.70.
Gef. » » 68.68, » 5.05, » 6.01.

Dieses Crotonsäurederivat krystallisirt aus Alkohol in feinen Prismen, die auch nach öfterem Umkrystallisiren constant bei 169 bis 170° schmelzen.

β-Chlorisocrotonsäure-β-naphtolester,

$CH_3\,.\,\dot{\dot{C}}\,.\,Cl$
$H\,.\,\dot{\dot{C}}\,.\,CO\,.\,O\,C_{10}H_7\ (\beta).$

Wird beim Schütteln einer Auflösung von β-Naphtol in überschüssiger Natronlauge mit β-Chlorisocrotonylchlorid erhalten und am besten aus Alkohol umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}ClO_2$.
Procente: C 68.18, H 4.46, Cl 14.36.
Gef. » » 68.45, » 4.48, » 14.28.

Der β-Chlorcrotonsäure-β-naphtolester krystallisirt aus Alkohol in weissen, silberglänzenden Blättchen, die bei 67° schmelzen und die von Wasser nicht, von Alkohol und Aether aber leicht gelöst werden.

β-Chlorcrotonsäure-β-naphtolester, $\begin{matrix} Cl\,.\,\dot{\dot{C}}\,.\,CH_3 \\ H\,.\,\dot{\dot{C}}\,.\,CO\,.\,O\,C_{10}H_7\ (\beta). \end{matrix}$

Entsteht aus dem Chlorid der β-Chlorcrotonsäure in der gleichen Weise wie der isomere Naphtolester.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}O_2Cl$.
Procente: C 68.18, H 4.46.
Gef. » » 68.45, » 4.35.

Wird aus Alkohol als weisse, undeutlich krystallinische, nicht glänzende Masse erhalten, die bei 99—100° schmilzt. Dieser Ester ist ganz verschieden von dem isomeren β-Chlorisocrotonsäure-β-naphtolester, der in glänzenden Blättchen krystallisirt.

Durch diese Versuche ist die Thatsache constatirt, dass bei den β-Chlorcrotonsäuren durch Substitution des extraradicalen

Chlors der beiden isomeren Säurechloride durch β-Naphtoxyl ($OC_{10}H_7$) zwei isomere β-Naphtolester entstehen, während durch Substitution des intradicalen Chlors aus den beiden Säuren höchst wahrscheinlich nur eine β-Naphtoxycrotonsäure resultiren wird; diese Annahme ist wenigstens berechtigt im Hinblick auf die β-Benzoxy-, β-Phenoxy- und β-Aethoxycrotonsäure, welche nur in einer Form bekannt sind, so dass die Isomerie der Crotonsäuren bei denselben zum Verschwinden kommt.

Die bis jetzt von mir mit Hülfe der isomeren β-Chlorcrotonsäurechloride dargestellten und in dieser Abhandlung beschriebenen neuen Crotonsäureabkömmlinge sind die folgenden:

Derivate der: β-Chlorcrotonsäure; β-Chlorisocrotonsäure.

	Amide:	
Configuration:	$Cl.\overset{\cdot\cdot}{C}.CH_3$ $H.\overset{\cdot\cdot}{C}.CO.NH_2$	$CH_3.\overset{\cdot\cdot}{C}.Cl$ $H.\overset{\cdot\cdot}{C}.CO.NH_2$
Schmelzpunkt:	99—100°	109—110°
	Anilide:	
Configuration:	$Cl.\overset{\cdot\cdot}{C}.CH_3$ $H.\overset{\cdot\cdot}{C}.CO.NHC_6H_5$	$CH_3.\overset{\cdot\cdot}{C}.Cl$ $H.\overset{\cdot\cdot}{C}.CO.NHC_6H_5$
Schmelzpunkt:	124°	105—106°
	α-Naphtylamide:	
Configuration:	$Cl.\overset{\cdot\cdot}{C}.CH_3$ $H.\overset{\cdot\cdot}{C}.CO.\alpha NHC_{10}H_7$	$CH_3.\overset{\cdot\cdot}{C}.Cl$ $H.\overset{\cdot\cdot}{C}.CO.\alpha NHC_{10}H_7$
Schmelzpunkt:	169°	155°
	β-Naphtolester:	
Configuration:	$Cl.\overset{\cdot\cdot}{C}.CH_3$ $H.\overset{\cdot\cdot}{C}.CO.OC_{10}H_7\ (\beta)$	$CH_3.\overset{\cdot\cdot}{C}.Cl$ $H.\overset{\cdot\cdot}{C}.CO.OC_{10}H_7\ (\beta)$
Schmelzpunkt:	99—100°	67°

Freiburg i/Br. Chem. Universitäts-Laboratorium.
(Prof. E. Baumann.)

298. Christian Göttig:
Ueber das Verhalten des Aluminiums zu Ammoniumverbindungen und ein hierauf begründetes Verfahren zur chemischen Veränderung der Oberfläche des käuflichen Aluminiums[1]).

(Eingegangen am 18. Juni.)

Die bekannte Thatsache, dass durch alkalische Basen sowie Flusssäure und andere Stoffe eine oberflächliche Farbenveränderung des im Handel vorkommenden Aluminiums durch theilweise Entfernung der mit diesem Metall vereinigten Nebenbestandtheile hervorgerufen wird, veranlasste mich, in Erwägung zu ziehen, ob nicht auch in umgekehrter Weise, also durch Beseitigung freien Aluminiums von der Metalloberfläche, ohne Auflösung der Nebenbestandtheile, eine Einwirkung erzielt werden kann, um die Oberfläche kieselreicher und hierdurch in mechanischer und chemischer Beziehung widerstandsfähiger zu machen.

Eine solche Veränderung, welche im Allgemeinen von einer bräunlichen Färbung des Metalles begleitet wird, ist mir dadurch gelungen, dass ich in Gestalt von wässrigem Ammoniak — aber nur in gewissen Concentrationsverhältnissen — ein bisher unbekanntes, auf Silicium wenig einwirkendes Lösungsmittel für Aluminium fand und dass ferner durch Anwendung von löslichen Salzen gleichzeitig mit Ammoniak bezw. Gemischen von gelösten Ammoniaksalzen und Ammoniak auch eine Abscheidung von Eisen sowie eine schnellere Lösung des Aluminiums bewirkt werden konnte.

In welcher Weise die genannten Stoffe auf das Aluminium wirken, werde ich im Folgenden kurz ausführen:

A. Einwirkung des wässrigen Ammoniaks auf Aluminium ohne Gegenwart von Salzen und die hierdurch bewirkte dunkle Brünirung.

Die wässrige Ammoniaklösung übt in der gewöhnlichen zehnprocentigen Form auf Aluminium kaum einen sichtlichen Einfluss aus, indem sie nur sehr langsam einwirkt, und daher mag es sich erklären, dass die hier zu besprechenden chemischen Vorgänge der Aufmerksamkeit der Forscher bisher entgangen sind. Erst bei erheblicher Verdünnung zeigt sich nach gewisser Einwirkungsdauer eine Entwicklung von Wasserstoff, deren Stärke je nach Qualität und Quantität der Nebenbestandtheile des Aluminiums und der Lösungsconcentration variirt und welche bei einem Ammoniakgehalt von $^1/_{40}$ Procent noch recht lebhaft sich vollzieht, während das Metall zunächst in Lösung bleibt, sich aber allmählich als Thonerdehydrat abscheidet.

[1]) In Deutschland (D. R.-P. 86610) und im Auslande patentirt.

Um über die Betheiligung des Aluminiums an dieser Entwicklun Aufschluss zu erhalten, wurde vorher gewogenes käufliches Aluminiun blech[1]) in der Weise unter einem Glastrichter verdünnter Ammoniak lösung ausgesetzt, dass der entwickelte Wasserstoff aus dem Trichte hals in eine graduirte Eudiometerröhre gelangte. Nach angemessene Zeit wurde das Blech von den noch anhaftenden Gasblasen unte dem Trichter sorgfältigst befreit und sodann aus der Lösung entfern getrocknet und gewogen, worauf die volumetrische Messung des a gesammelten Wasserstoffes stattfand.

Dieser Versuch wurde mehrfach wiederholt und ergab die nach stehend verzeichneten Resultate, bei deren Berechnung Temperatu und Druck in gewöhnlicher Weise, sowie die Spannung des sich a der sehr verdünnten Ammoniaklösung ergebenden Gases als Wasse dampftension berücksichtigt wurden, während die Menge des zurück gehaltenen Wasserstoffes ausser Betracht blieb.

Das Volumen des Wasserstoffes ist für 0° C. bei einem Druck welcher einer Quecksilbersäule von 760 mm entspricht, berechne und zwar in Spalte I auf der Grundlage, dass bei Auflösung ein Atoms Aluminium 3 Atome Wasserstoff frei werden, in Spalte I aus dem abgemessenen Volumen.

Gewicht des aufgelösten Aluminiums	I Volumen des berechneten Wasserstoffes	II Volumen des erhaltenen Wasserstoffes
0.1124	138.3	125.2
0.0972	120.6	111.5
0.092	111.6	103.5
0.081	99.9	91.8

Obwohl die Menge des wirklich gemessenen Wasserstoffs hinte der durch Berechnung gefundenen Menge in höherem Maasse zurückz stehen scheint, als nach der Absorptionsfähigkeit des Wasserstof im Wasser zu erwarten wäre, so darf doch angenommen werden, da die Auflösung des Aluminiums in der Weise erfolgt, wie es bei obige Rechnung zu Grunde gelegt wurde, da ich bei Controlversuchen m Kali- und Natronlauge fast ganz entsprechende Differenzen beo achtete. Die Auflösung des Aluminiums in Ammoniaklösung vollzie sich also nach folgender Gleichung:

$$2\,Al + 6\,NH_4HO = Al_2(ONH_4)_6 + 6H.$$

Das auf solche Weise als Ammoniumaluminat gelöste Metall hä sich bei Abschluss der Luft längere Zeit in aufgelöster Form, zerle sich dagegen in offenem Gefässe zunächst an der Oberfläche durc Abgabe von Ammoniak in der Weise, dass sich dieselbe mit eine Häutchen überzieht, dessen Materie sich allmählich auch im Innere der Flüssigkeit in Gestalt weisser Flocken bemerkbar macht un

[1]) Die Zusammensetzung des hier benutzten Metalles war:
Al = 99.32, Si = 0.54, Fe = 0.12.

unter dem Recipienten einer Luftpumpe sowie im Exsiccator über Schwefelsäure, oder schneller beim Kochen, zur vollständigen Abscheidung gelangt.

Diese weisse, flockige Materie wurde mehrfach untersucht und erwies sich, nach der Bestimmung des Wassergehalts berechnet, zumeist als der Formel $Al_2(OH)_6$ entsprechend zusammengesetzt.

Hiernach erfolgt also die Abscheidung des Thonerdehydrats aus der Thonerdeammoniumverbindung unter Zugrundelegung obengenannter Formelgleichung folgendermaassen:

$$Al_2(ONH_4)_6 = Al_2(OH)_6 + 6\,NH_3.$$

B. Durch Ammoniaklösung bei Gegenwart von Ammoniumsalzen[1]) bewirkte helle Brünirung.

Lässt man auf käufliches sogenanntes Reinaluminium oder legirtes Aluminium[2]) eine verdünnte Ammoniaklösung einwirken, der ein Ammoniaksalz oder eine Säure in geringer Menge zugesetzt wird, so vollzieht sich die Veränderung des Aluminiums bedeutend schneller, zumeist in 1 bis 2 Stunden und im Allgemeinen in anderer, hellerer Farbentönung, als bei alleiniger Verwendung des Ammoniaks.

Der Vorgang geht in diesem Falle merkwürdigerweise ohne oder fast ohne Wasserstoffentwicklung von Statten, während Aluminium und Eisen sich als $Al_2(OH)_6$, beziehungsweise $Fe_2(OH)_6$ sichtbar machen.

---

299. J. A. Leben: Zur Kenntniss des Phenylcumalins.

(Eingegangen am 22. Juni.)

Zu den krystallinischen Bestandtheilen der wahren Cotorinde gehört das von Ciamician und Silber daraus zuerst dargestellte und als solches seiner Constitution nach erkannte Phenylcumalin.

Jobst und Hesse hatten dasselbe zwar seinerzeit schon unter Händen, jedoch gelang ihnen die Trennung desselben vom Cotoïn nicht, so dass sie diese, wie sich nach den Untersuchungen von Ciamician und Silber später herausstellte, molekulare Verbindung als Dicotoïn[3]) beschrieben. — Ein ferneres Pseudodicotoïn, d. h. eine Verbindung von Cotoïn mit »Oxyphenylcumalin«, beschrieb dann Hesse[4]) bei Wiederaufnahme seiner Untersuchung über die in der

[1]) An Stelle der Ammoniumsalze können natürlich auch beliebige andere wasserlösliche Salze treten, weil dieselben bei Gegenwart von Ammoniak theilweise in Ammoniaksalze übergeführt werden.

[2]) Einzelne Aluminiumlegirungen erwiesen sich als unvollkommen brünirbar.

[3]) Ann. d. Chem. **199**, 29. [4]) Ann. d. Chem. **282**, 199.

echten Cotorinde enthaltenen krystallisirbaren Stoffe. Ciamician und Silber, die für die bezüglichen Hesse'schen Angaben eine Erklärung[1]) zu geben versuchten, gelang bekanntlich die Auffindung des angeblichen Oxyphenylcumalins nicht, und dürften daher die Angaben Hesse's, bis nicht unanfechtbare Beweise für die Existenz dieses Körpers gebracht worden sind, nunmehr mit aller Vorsicht aufzunehmen sein. Als zweifellos existirender Bestandtheil der wahren Cotorinde bleibt demnach neben dem Cotoïn und Paracotoïn einzig das Phenylcumalin bestehen. Von den Herren Ciamician und Silber mit einer nochmaligen eingehenderen Untersuchung desselben beauftragt, erlaube ich mir hiermit die Resultate dieser meiner Untersuchung kurz mitzutheilen.

Das zu meinen Versuchen dienende Ausgangsmaterial stellte ich mir nach dem von Ciamician und Silber[2]) angegebenen Verfahren dar. Das in grösserer Menge mir zur Verfügung stehende Material hatte alle von den beiden Verfassern angegebenen Eigenschaften: mit Eisenchlorid gab es selbstverständlich nicht die geringste Farbveränderung, denn die Trennung vom Cotoïn gelingt ja nach Ciamician und Silber quantitativ, und zeigte vor allem den Schmp. 68°. Ich möchte dies gerade hier besonders erwähnen, da nach der letzten Mittheilung von Hesse, trotz der so deutlich gegebenen Vorschrift von Ciamician und Silber, ihm abermals die Reindarstellung des Phenylcumalins nicht gelungen zu sein scheint[3]).

Einwirkung von rauchender Salzsäure.

Den Angaben von Ciamician und Silber[4]) hierüber habe ich hinzuzufügen, dass die Ausbeute des polymerisirten Körpers eine bessere ist, wenn die Einwirkung der Salzsäure während längerer Zeit (ich erhitzte ca. 24 Stunden auf 110°) statthat. Das durch kalten Alkohol von einem anhaftenden Harz gereinigte Product stellt ein weisses, krystallinisches, bei 219° schmelzendes Pulver dar, wenig löslich in heissem Alkohol, Eisessig und Aceton, unlöslich in Benzol, Aether und Essigäther. Der Körper besitzt die Formel $(C_{11}H_8O_2)_2$, wie ich mich durch Molekulargewichtsbestimmung in Benzoësäurelösung überzeugt habe. Der Körper ist nämlich in den gewöhnlichen

[1]) Diese Berichte **27**, 1551. [2]) Diese Berichte **28**, 1557.

[3]) Derartigem bei 60—62° schmelzendem Gemisch, wie es Hr. Hesse augenscheinlich unter Händen gehabt hat, bin ich bei der Reinigung meines Rohphenylcumalins oft begegnet und zwar auch ohne Anwendung des Roth'schen Apparats. Dass sein bei 61—62° schmelzendes Product nicht völlig rein war, davon hätte sich Hr. Hesse durch eine nochmalige Analyse leicht überzeugen können.

[4]) Diese Berichte **27**, 845.

Lösungsmitteln unlöslich. Die Molekulardepression der Benzoësäure wurde von Garelli[1]) zu 78.5 bestimmt.

Concentration: 0.4579. Erniedrigung: 0.105.

Molekulargewicht: Ber. für $(C_{11}H_8O_2)_2$: 344.

Gef. 342.

Eine Polymerisirung des von Ciamician und Silber beschriebenen Dimethylphenylcumalins mit Hülfe von rauchender Salzsäure gelang mir nicht: ausser einer geringen Menge von Harz erhielt ich aus der mit Salzsäure längere Zeit erhitzten Lösung nur unverändertes Dimethylphenylcumalin.

Reduction des Phenylcumalins.

Die Reduction des Phenylcumalins zu δ-Phenylvaleriansäure gelingt sowohl mit Natriumamalgam, als auch in saurer Lösung mittels Jodwasserstoff.

Im ersteren Falle suspendirte ich in einem Fläschchen fein gepulvertes Phenylcumalin in Wasser und gab unter stetem Schütteln $2^1/_2$ procentiges Natriumamalgam hinzu. Sobald völlige Lösung erfolgt und das Amalgam im Ueberschuss eingetragen war, wurde mit Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Es bleibt ein halbfester, in kaltem Wasser wenig löslicher, deutlich sauer reagirender Rückstand. Derselbe wurde mit kohlensaurem Natron genau neutralisirt und diese verdünnte Lösung mit Silbernitrat gefällt. Die gelblich-käsige Fällung gab nur nach dem Auswaschen und Trocknen bei der Analyse einen für phenylvaleriansaures Silber stimmenden Silbergehalt.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{13}O_2Ag$.

Procente: Ag 37.89.

Gef. » » 37.72.

Ungleich besser wie mit Natriumamalgam vollzieht sich indessen die Reduction des Phenylcumalins mit essigsaurer Jodwasserstoffsäure. Ich erhitzte zu diesem Zweck 1 g Phenylcumalin mit 20 ccm einer Lösung von 40 pCt. Jodwasserstoffsäure in Eisessig während 6 Std. im Rohr auf 160°. Der mit Wasser behandelte Rohrinhalt wurde durch schweflige Säure entfärbt und wiederholt ausgeäthert. Der bleibende essigsaure Rückstand wurde zum grössten Theil mit kohlensaurem Natron abgestumpft und sodann einer abermaligen Behandlung mit Aether unterworfen. Es blieb ein brauner Rückstand, der mit Petroläther wiederholt aufgenommen wurde. Die schliesslich erhaltene, mit Thierkohle entfärbte Lösung liess beim Verdunsten Krystalle zurück, die behufs weiterer Reinigung noch aus heissem Wasser umkrystallisirt wurden und in Gestalt weisser, rhombischer, bei 58 bis 59° schmelzender Blättchen sich abschieden. Baeyer und Jackson[2]), sowie Fittig und Hoffmann[3]), welche die δ-Phenylvaleriansäure

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 18, 55.

[2]) Diese Berichte 13, 122. [3]) Ann. d. Chem. 283, 314.

auf verschiedene Weise erhielten, geben denselben Schmelzpunkt an. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{14}O_2$.

Procente: C 74.15, H 7.86.

Gef. » » 73.91, » 8.13.

Ueber einige Additionsproducte des Phenylcumalins.

Wie schon Ciamician und Silber zeigten, ist das Phenylcumalin im Stande, mit phenolartigen Körpern Additionsproducte zu bilden, die indessen nur im festen Zustande bestehen können. Das altbekannteste Beispiel hierfür ist das Phenylcumalin-Cotoïn (sogen. Dicotoïn). Ich habe noch weiter die Verbindungen des Phenylcumalins mit Pikrinsäure und Salicylsäure dargestellt, alle diese Verbindungen zeichnen sich durch Krystallisationsvermögen aus. Diese Verbindungsneigung des Phenylcumalins scheint indessen nur auf Phenole sich zu beschränken; auch das Dimethylphenylcumalin zeigt ein ähnliches Verhalten, denn es gelang mir, aus demselben mit Hydrochinon eine den oben erwähnten ähnliche Verbindung zu erhalten.

Phenylcumalin-Pikrinsäure wurde erhalten durch Lösen gleichmolekularer Mengen beider Bestandtheile in wenig Aether. Durch freiwilliges Verdunsten des Lösungsmittels scheiden sich schöne, gelbgefärbte, bei 81—82° schmelzende Krystalle ab, die bei der Analyse ergaben:

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{11}N_3O_9$.

Procente: C 50.87, H 2.74.

Gef. » » 50.86, » 3.00.

Diese Verbindung besteht nur im festen Zustande. Bei der Bestimmung des Molekulargewichts (in Eisessig und Benzol) zerfällt sie und das Molekulargewicht ergiebt das Mittel der beiden Componenten:

Eisessig:		Benzol:
Concentration: 1.0796	Molekulargewicht:	Concentration: 1.3548
Erniedrigung: 0.210	Ber. für $C_{17}H_{11}N_3O_9$: 401	Erniedrigung: 0.335
Gef. Mol.-Gew.: 200		Gef. Mol.-Gew.: 198

Phenylcumalin-Salicylsäure. In gleicher Weise wie die obige Verbindung durch Lösen gleichmolekularer Mengen der beiden Componenten in Aether erhalten. Farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 93°.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{14}O_5$.

Procente: C 69.67, H 4.51.

Gef. » » 69.50, » 4.61.

Dimethylphenylcumalin-Hydrochinon. In derselben Weise wie die obigen Verbindungen erhalten. Bei freiwilliger Verdunstung des Aethers scheidet sich die neue Verbindung in Gestalt kleiner weisser Nadeln vom Schmp. 113° ab.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{18}O_4$.
Procente: C 73.54, H 5.80.
Gef. » » 73.45, » 6.04.

Auch diese Verbindung in Eisessiglösung ergab ein Molekulargewicht, welches beweist, dass die beiden Körper in Lösung nicht als Verbindung zur Geltung kommen.

Concentration: 0.6118. Erniedrigung: 0.155.
Molekulargewicht: Ber. für $C_{19}H_{18}O_4$: 310.
Gef. 153.

Ueberführung des Phenylcumalins in Verbindungen der Pyridinreihe.

Obwohl die bisher angenommene Constitution des in der wahren Cotorinde vorkommenden Phenylcumalins eine sehr wahrscheinliche ist, gelang es jedoch Ciamician und Silber seiner Zeit nicht, die Hauptreaction der Cumalinderivate, ihre Umwandlung in die Verbindungen der Pyridinreihe, am Phenylcumalin zu bethätigen. Diese Lücke in der Untersuchung gelang mir nun auszufüllen und ist somit ein weiterer directer Beweis für die Cumalinnatur des von mir untersuchten Phenylcumalins erbracht.

Anilinverbindung, $C_{11}H_8O_2 . 2NH_2C_6H_5$.

15 g Phenylcumalin werden mit dem doppelten Gewicht Anilin in einem mit Glasrohr versehenen Kölbchen ungefähr 20 Minuten lang in gelindem Sieden erhalten. Hierauf wurde die Flüssigkeit in verdünnte Essigsäure gegossen. Beim Umrühren scheidet sich so ein gelbbraunes Harz ab, das mit Wasser genügend gewaschen, aus Benzol umkrystallisirt wird. Die in Gestalt feiner, verästelter, bei 115—118° schmelzender Nädelchen sich abscheidende Verbindung enthält Krystallbenzol, das sie bei 100° unter Gelbfärbung verliert. Aus Alkohol jetzt noch einmal umkrystallisirt, erhält man kleine, gelblich gefärbte Warzen vom Schmp. 142°. Ausbeute 70 pCt. des angewandten Phenylcumalins. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für $C_{11}H_5O_2 . 2NH_2C_6H_5$. See errata V. 29, pt. 4 p. 1636
Procente: C 77.09, H 6.14, N 7.82.
Gef. » » 76.64, » 6.31, » 7.93.

Die Verbindung ist fast unlöslich in heissem Wasser, löslich in Benzol und Alkohol; von kohlensauren Alkalien wird sie nicht zersetzt.

Einwirkung von Salzsäure auf obige Anilinverbindung.

n-Phenyl-*α*-phenyl-*α*-pyridon. Kocht man die Anilinverbindung mit einem Ueberschuss von concentrirter Salzsäure, so findet Lösung und nur in ganz geringer Menge Verharzung statt. Verdünnt man das Filtrat mit heissem Wasser, so scheidet sich das Diphenylpyridon beim Abkühlen in feinen weissen Nadeln ab. Die Mutter-

laugen enthalten Anilin. Durch Umkrystallisiren aus Aether unter Zugabe von Thierkohle werden die Krystalle weiter gereinigt; man erhält sie so in Gestalt kleiner weisser verfilzter Nadeln, die bei 144—146° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{13}NO$.

Procente: C 82.59, H 5.26.

Gef. » » 82.34, » 5.8.

Diphenylpyridon ist unlöslich in kaltem und nur wenig löslich in heissem Wasser; löslich in Alkohol und Benzol, wenig in Aether, und fast ganz unlöslich in Petroläther.

Einwirkung von essigsaurem Ammon auf Phenylcumalin.

α-Phenyl-α-pyridon. 5 g Phenylcumalin werden mit 15 g essigsaurem Ammon unter Zugabe von 10 g Eisessig in einem mit Kühlrohr versehenen Kölbchen während einer halben Stunde im Sieden erhalten. Nach dem Abkühlen und Verdünnen des Kölbcheninhalts mit Wasser scheiden sich schmutzig-gelbe Flocken ab, die über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet wiederholt aus Benzol, worin sie nur wenig löslich sind, umkrystallisirt werden. Die kleinen gelben, bei 197° schmelzenden Schuppen geben mir bei der Analyse folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für $C_{11}H_9NO$.

Procente: C 77.19, H 5.26.

Gef. » » 76.8, » 5.58.

Das Phenylpyridon ist unlöslich in kaltem, löslich in siedendem Wasser, leicht löslich in Alkohol, wenig in Benzol und unlöslich in Aether. In der Wärme löst es sich in concentrirter Salzsäure, dunstet man diese Lösung im Vacuum ein, so scheidet sich das Chlorhydrat in Gestalt kleiner hellgelb gefärbter, bei 104° schmelzender Nädelchen ab.

Durch Wasser zersetzen sich dieselben sogleich unter Bildung der freien Base; ein analoges Verhalten zeigen das Chloraurat sowie Chloroplatinat.

Unterwirft man das α-Phenyl-α-pyridon einer trockenen Destillation mit Zinkstaub, so erhält man das:

Orthophenylpyridin.

4 g Phenylpyridon wurden mit der nöthigen Menge Zinkstaub innig gemischt in einem Verbrennungsrohr, durch welches ich Wasserstoff leitete, der trockenen Destillation unterworfen. Das Destillat, eine dicke Flüssigkeit, schwerer als Wasser, von eigenthümlichem Geruch, enthielt kleine Mengen pyrrolartiger Verbindungen, die sich durch die bekannte Fichtenspahnreaction leicht nachweisen liessen. Es wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und einige Male mit Aether behandelt. Die mit Aether erschöpfte salzsaure Lösung wurde sodann zur Trockne eingedampft, die Base mit Kalihydrat in Freiheit ge-

setzt und mit Wasserdampf destillirt. Das jetzt erhaltene Destillat wurde wiederholt ausgeäthert und so im Aetherrückstand das reine Phenylpyridin erhalten.

Das Pikrat: $C_{11}H_9N.C_6H_2(NO_2)_3OH$, erhalten durch Behandlung der Base mit einer alkoholischen Pikrinsäurelösung, stellt gelbe bei 175° schmelzende Nadeln dar. Skraup und Cobenzl[1]) geben den Schmelzpunkt bei 169—172° an.

Das Chloroplatinat, $(C_{11}H_9N)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$, krystallisirt mit 2 Mol. Wasser in Gestalt langer orangefarbiger Nadeln vom Schmp. 204°. Bei der Analyse wurde gefunden:

Analyse: Ber. für $(C_{11}H_9N)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$.

Procente: Pt 27.09, H_2O 4.76.

Gef. » » 26.65, » 4.83.

Durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf α-Phenyl-α-pyridon erhielt ich:

α-Phenyl-α-Chlorpyridin.

2 g Phenylpyridon wurden mit 20 ccm Phosphortrichlorid im Rohr 6 Stunden lang auf 150° erhitzt. Hierbei scheidet sich eine krystallinische Substanz ab, die nach Abgiessen des überschüssigen Phosphortrichlorids unter Abkühlen vorsichtig mit Wasser zersetzt wird. Die aus dem Wasser sich abscheidende flockige Fällung wird in wenig Alkohol gelöst, durch Filtration von einem braunen Harz getrennt, und zu dem heissem Filtrat vorsichtig heisses Wasser bis zur beginnenden Trübung gegeben. Das Phenylchlorpyridin scheidet sich so beim Erkalten in weissen Schuppen ab, die zu weiterer Reinigung noch einige Male aus Petroläther umkrystallisirt werden. So stellt es schöne weisse, bei 34° schmelzende Nadeln dar, die im Geruch sehr an Phenylpyridin erinnern. Es ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Petroläther. Es löst sich in concentrirter Salzsäure, nicht hingegen in verdünnter.

Die salzsaure Lösung des Phenylchlorpyridins fällt auf Zusatz des gleichen Volumens Wasser; mit Goldchlorid erhält man ein Goldsalz, das anfangs ölig herausfällt, nach einigen Minuten jedoch in hellgelben Nadeln krystallisirt.

Bei der Analyse des Phenylchlorpyridins erhielt ich folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für $C_{11}H_8ClN$.

Procente: C 69.65, H 4.22.

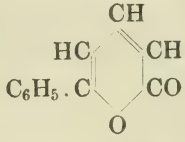
Gef. » » 69.22, » 4.70.

Wie sich aus der vorstehenden, unter unserer Leitung ausgeführten Arbeit des Hrn. Dr. Leben ergiebt, ist nun der vollständige Beweis geliefert, dass der bei 68° schmelzende, aus der echten Coto-

[1]) Monatsh. f. Chem. 4, 472.

rinde von uns seiner Zeit dargestellte Körper wirklich das α-Phenylcumalin ist. Dadurch ist natürlich ebenso sicher erwiesen, dass das Paracotoïn die diesem Körper von uns zuertheilte Constitution wirklich besitzt.

Dies folgt sowohl aus der Umwandlung des Phenylcumalins in α-Phenylpyridin, als auch namentlich aus der Reduction des ersteren in δ-Phenylvaleriansäure:



$\rightarrow C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.COOH.$

Es wäre ferner anzuführen, wie uns darauf seiner Zeit Hr. Prof. v. Pechmann brieflich aufmerksam gemacht hat, dass das Phenylcumalin, entsprechend seinen Untersuchungen (Ann. d. Chem. 273, 166), durch alkoholische Salzsäure garnicht aufgespalten werden kann, da nur solche Cumalinderivate mit Alkohol und Salzsäure Lactonsäuren geben, welche bei der Hydrolyse Oxymethylenverbindungen liefern können.

Bologna, den 15. Juni 1896.

---

300. A. Hantzsch und W. V. Metcalf: Ueber Nitraminessigsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg].

(Eingegangen am 22. Juni.)

In Folgendem veröffentlichen wir die bisherigen Ergebnisse einer Untersuchung, die wegen plötzlichen Wegganges des Hrn. Metcalf von hier nicht gemeinsam weitergeführt werden kann. Wir beschränken uns auf die Mittheilung der positiven Resultate und unterlassen eine Discussion über die Natur der sogen. primären Nitramine, zu deren Aufklärung diese Arbeit einen Beitrag liefern sollte.

Obgleich wir also die Säure $COOH.CH_2.N_2O_2H$ auch weiterhin gemäss der üblichen Bezeichnungsweise als »Nitramin«-Essigsäure bezeichnen, so wollen wir damit doch ihre Formel keineswegs zu der eines echten primären Nitramins $COOH.CH_2.NH.NO_2$ auflösen. Wir bemerken nur, dass sich im Gegentheil die Anzeichen dafür bereits gemehrt haben, dass alle sogenannten primären Nitramine nicht nach der wirklichen Nitraminformel $R.NH.NO_2$ constituirt sind, sondern nach der hydroxylhaltigen Formel $R.N_2O.OH$ (wohl $R.N\!<\!\!\!-\!\!\!>\!N.OH$);

O

also nach derselben Formel, die von dem Einen von uns bereits für die sogen. Diazobenzolsäure von jeher für wahrscheinlich erachtet worden ist.

Nitraminessigsäure wird nach der eleganten Methode von Franchimont aus Amidoessigäther gewonnen und zwar unter Vermittlung der folgenden, fast durchweg in vorzüglicher Ausbeute erhaltenen Zwischenproducte:

$$\begin{array}{lll} CH_2NH_2 & CH_2 . NHCOOR & CH_2 . N(NO_2) . COOR \\ COOC_2H_5 & COOC_2H_5 & COOC_2H_5 \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} CH_2 . N_2O_2H & CH_2 . N_2O_2H \\ COOC_2H_5 & COOH \end{array}$$

Bei dieser Gelegenheit danken wir zunächst Hrn. Franchimont bestens dafür, dass er uns die Ausführung dieser Versuche freundlichst gestattet hat, obgleich er selbst mit der Isolirung der Nitraminessigsäure auf einem anderen Wege beschäftigt ist.

Zur Gewinnung des Amidoessigäthers haben wir die vortreffliche Vorschrift von Curtius, ähnlich dem Patente der technischen Hydrazindarstellung abgeändert. Das nach Angabe aus Chloressigsäure und Ammoniak erhaltene Gemisch von Chlorammonium und Glycocoll wurde erst bei 100° und schliesslich im Thermostaten allmählich auf 115 bis 120° unter Umrühren erhitzt, sodann nach dem Erkalten fein pulverisirt noch mehrere Tage im Exsiccator möglichst scharf entwässert. Je 150 g der Mischung werden mit 500 g absolutem Alkohol übergossen und trockenes Salzsäuregas ohne Kühlung eingeleitet, wobei der sich bildende salzsaure Amidoessigäther anfangs in Lösung geht, bei weiterem Einleiten der Salzsäure aber wieder auskrystallisirt. Nach etwa 4 Stunden unterbricht man das Einleiten des Gases, erhitzt zum Sieden, filtrirt und erhält beim Abkühlen fast reinen, salzsauren Amidoessigäther, der nur durch eine zu vernachlässigende Spur von Chlorammonium verunreinigt ist. Die Mutterlauge wird auf den festen Rückstand zurückgegossen und nochmals mit Salzsäure in der gleichen Weise behandelt, wobei noch etwa ein Drittel vom Gewichte des zuerst krystallisirten Esters erhalten wird. Eine zum dritten Male wiederholte Behandlung des Rückstandes lohnt nicht mehr. Man erhält so im Ganzen stets weit über 50 pCt. vom Gewicht der ursprünglichen Chloressigsäure an festem salzsaurem Amidoessigäther. Dabei ist der beim Abdampfen der Mutterlauge zurückbleibende Syrup nicht berücksichtigt, obgleich derselbe ebenfalls noch viel Glycocolläther enthält.

Urethanessigäther, $COOC_2H_5 . CH_2 . NHCOOC_2H_5$, entsteht aus salzsaurem Glycocolläther und Chlorkohlensäureäther bei Anwesenheit von Alkalicarbonat, ganz ähnlich der von Curtius publicirten

Methode[1]) über die Einwirkung von Säurechloriden auf Glycocolläther, die während der Ausarbeitung unserer Versuche erschien.

Gleichmolekulare Mengen von salzsaurem Glycocolläther und von Chlorkohlensäureäther werden in einem geräumigen Kolben mit etwas überschüssiger calcinirter Soda zusammengeschüttelt. Das sich allmählich erwärmende Gemisch erhitzt sich nach etwa 10 Minuten plötzlich unter starker Kohlensäurentwicklung so sehr, dass bei Verwendung grösserer Mengen etwas gekühlt werden muss. Alsdann wird mehrmals mit absolutem Aether extrahirt; der beim Verdunsten hinterbleibende Urethanessigäther erstarrt bei Ausschluss von Feuchtigkeit von selbst bei niederer Temperatur, bleibt aber, wenn etwas unrein, lange flüssig und wird alsdann durch Destillation im Vacuum gereinigt. Ausbeute 75 bis 80 pCt. der Theorie.

Urethanessigäther bildet lange weisse Prismen vom Schmp. 24.5 bis 27°, destillirt unter einem Druck von 22 mm bei 145—146° unzersetzt, wird von Wasser langsam, aber reichlich gelöst, zerfliesst an feuchter Luft und wird auch aus wässriger Lösung nur schwierig wieder in fester Form erhalten. Auch sämmtliche organische Lösungsmittel, einschliesslich des Ligroïns, lösen ihn leicht, hinterlassen ihn aber auch nur bei Ausschluss von Wasser in festem Zustand. Deshalb ist bei seiner Bereitung Wasser möglichst auszuschliessen.

Analyse: Ber. Procente: N 8.00.
Gef. » » 8.06.

Durch Eindampfen mit concentrirter Salzsäure verseift er sich zu

Urethanessigsäure, $COOH . CH_2 . NHCOOC_2H_5$.

Der beim Abkühlen langsam erstarrende Rückstand wird auf Thon abgepresst und durch Aufnehmen mit Aether von einer geringen Menge eines nicht näher untersuchten salzsauren Salzes (nicht Glycocollchlorhyrat) befreit, wieder krystallisiren gelassen und abgepresst. Man wiederholt diese Operation, bis der Schmp. bei 67—69° stehen bleibt. Leicht löslich in Wasser mit stark saurer Reaction; desgleichen in den meisten organischen Flüssigkeiten, mit Ausnahme von Benzol und Ligroïn. Zersetzt Carbonate. Gegen Säuren sehr beständig.

Analyse: Ber. für $C_5H_9NO_4$.
Procente: C 40.82, H 6.12, N 9.52.
Gef. » » 40.28, » 6.19, » 9.36.

Urethanessigäther lässt sich leicht nitrosiren und nitriren.

Nitrosourethanessigäther, $COOC_2H_5 . CH_2 . N(NO) . COOC_2H_5$, entsteht beim Sättigen der ätherischen Lösung mit Stickstofftrioxyd unter guter Kühlung. Die tiefblau gewordene Flüssigkeit wird zu-

[1]) Journ. prakt. Chem. **52**, 433.

erst mit trockner Soda und sodann mit einigen Tropfen concentrirter Sodalösung entfärbt und entsäuert, dann mit calcinirter Soda getrocknet. Der Nitrosokörper hinterbleibt beim Abdunsten über Schwefelsäure als ein gelbes, bisher nicht erstarrendes Oel. Ist in reinem Zustande geruchlos und bei gewöhnlicher Temperatur beliebig lange haltbar, in heissem Wasser etwas löslich und mit Wasserdämpfen wenigstens theilweise unzersetzt flüchtig. Unreine Präparate zersetzen sich jedoch schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht unter Entwicklung von Stickoxyden.

Analyse: Ber. für $C_7H_{12}N_2O_5$.

Procente: C 41.18, H 5.88, N 13.73.

Gef. » » 41.03, » 5.98, » 13.69, 13.86.

In allen organischen Flüssigkeiten leicht löslich. Wird von conc. Alkali kaum, aber von verdünntem unter Gasentwicklung ziemlich rasch zersetzt. Concentrirte Salzsäure regenerirt unter Abspaltung von Stickstofftrioxyd Urethanessigäther, beim Kochen Urethanessigsäure. Aus der ätherischen Lösung wird durch Ammoniakgas Ammoniumcarbonat gefällt. Die in Lösung verbleibenden Producte sollen noch untersucht werden.

Vergeblich waren bisher die Versuche, deretwegen eigentlich der Nitrosokörper überhaupt dargestellt wurde, durch Behandlung mit wasserentziehenden Mitteln Isodiazomethandicarbonsäureäther,

$$COOC_2H_5 . C - N . COOC_2H_5$$
$$\diagdown\!\!\diagup$$
$$N$$

zu erhalten; die Reaction verlief anscheinend in anderer Richtung.

Wird 1 Th. Urethanessigäther in 5 Gew.-Th. 100proc. Salpetersäure unter sehr guter Kühlung eingetragen, so löst er sich ohne jede Entwicklung von Stickoxyden. Durch Wasser fällt ein gelbes, nicht erstarrendes Oel, das wiederholt ausgewaschen wird. Aus der Mutterlauge wird der Rest durch Neutralisiren mit Soda extrahirt; die Ausbeute ist alsdann quantitativ. Dieses Oel ist wohl zweifellos Nitrourethanessigäther; da es jedoch nicht krystallisirte, wurde es sogleich übergeführt in

Nitraminessigäther, $COOC_2H_5 . CH_2 . N_2O_2H$.

Die absolut ätherische Lösung des Nitrourethanessigäthers wird mit trocknem Ammoniak behandelt, wobei entsprechend der Gleichung

$$\begin{matrix} CH_2 . N(NO_2) . COOC_2H_5 \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + 2\,NH_3 = \begin{matrix} CH_2 . N_2O_2 . NH_4 \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + NH_2COOC_2H_5.$$

das Ammonsalz des Nitraminessigäthers gefällt wird und Urethan in Lösung bleibt. Man filtrirt, löst in Wasser, versetzt unter Kühlung mit etwas überschüssiger Schwefelsäure, zieht mit Aether aus, trocknet

mit entwässertem Natriumsulfat und erhält beim Verdunsten ein gelbliches Oel, das im Kältegemisch langsam erstarrt. Man presst auf Thon ab und krystallisirt in derselben Weise aus Aether aus, bis der Schmelzpunkt bei 24—25° constant bleibt. Ausbeute etwa 90 pCt. der Theorie.

Analyse: Ber. für $C_4H_8N_2O_2$.

Procente: C 32.43, H 5.41, N 18.92.

Gef. » » 32.20, » 5.52, » 19.08.

Leicht löslich in allen organischen Flüssigkeiten mit Ausnahme von Ligroïn; wird nur langsam von viel Wasser unter Eintritt stark saurer Reaction aufgenommen, ist aber doch ziemlich hygroskopisch. Zersetzt Carbonate. Die Salze sind sämmtlich leicht, selbst das Silbersalz ist nicht schwer löslich. Das durch Sättigen mit Kupfercarbonat erhaltene Kupfersalz krystallisirt gut.

Das bereits oben angeführte Ammonsalz ist sehr hygroskopisch und auch in Alkohol löslich, verliert leicht Ammoniak unter Gelbfärbung und schmilzt, wenn aus reinem Nitraminäther bereitet, gegen 60° unter Zersetzung.

Analyse: Ber. für $C_4H_{11}N_3O_4$.

Procente: N 25.45.

Gef. » » 25.17.

Nitraminessigsäure, $COOH.CH_2.N_2O_2H$.

Nitraminessigäther verseift sich sowohl mit Säuren als auch mit Alkalien. Im ersteren Falle digerirt man ihn mit überschüssiger concentrirter Salzsäure bei 0° bis zur vollständigen Lösung und extrahirt nach einigen Stunden mit Aether. Besser löst man ihn aber in überschüssigem methylalkoholischen Kali unter Abkühlung, und am zweckmässigsten verwendet man hierzu natürlich, ohne den freien Aether zu isoliren, sein aus Nitrourethanessigäther direct gewonnenes Ammonsalz. Das sofort ausfallende, mikrokrystallinische Kaliumsalz wird nach einstündigem Stehen filtrirt, mit Holzgeist ausgewaschen, und nach dem beim Nitraminäther beschriebenen Verfahren in die freie Säure verwandelt. Man reinigt dieselbe am besten durch Fällen ihrer ätherischen Lösung mit Ligroïn. Ausbeute ebenfalls fast quantitativ.

Analyse: Ber. für $C_2H_4N_2O_4$.

Procente: C 20.00, H 3.33, N 23.33.

Gef. » » 19.91, » 3.50, » 23.37.

Nitraminessigsäure krystallisirt in langen Nadeln, schmilzt bei 103—104° unter Zersetzung, ist schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, sowie in Alkohol, Aether und Aceton löslich, kaum in Chloroform, Benzol und Ligroïn. Die Säure ist zweibasisch.

Salze. Das oben erwähnte Kaliumsalz explodirt schwach beim Erwärmen; es fällt Quecksilberoxydul- und Bleisalze, welche Nieder-

schläge sich jedoch in einem Ueberschuss des Nitraminsalzes wieder auflösen.

Das ebenso erhaltene krystallinische Silbersalz wird am Licht dunkel, zersetzt sich mit siedendem Wasser unter Abscheidung eines Silberspiegels und explodirt beim Erhitzen.

Analyse: Ber. für $C_2H_2Ag_2N_2O_4$.

Procente: Ag 64.67.

Gef. » » 64.29.

Das Kupfersalz scheidet sich beim Aufkochen der Säure mit Kupfercarbonat aus dem Filtrat beim Abkühlen in sehr schönen blauen Krystallen aus. Wenig löslich in Wasser, sauer reagirend; wird beim Erhitzen erst grün.

Analyse: Ber. für $C_2H_2CuN_2O_4 + 2H_2O$.

Procente: Cu 29.17.

Gef. » » 29.16.

Die directe Wasserbestimmung war nicht ausführbar, da sich das Salz nicht ohne Zersetzung entwässern lässt.

Säure und Salze geben mit Eisenchlorid eine rothe Färbung. Beim Erhitzen für sich bis schliesslich auf 125° zerfällt Nitraminessigsäure theilweise in Kohlendioxyd, Stickoxydul und eine tief siedende Flüssigkeit, die alle Eigenschaften des Methylalkohols besass; doch hinterblieb ein schwer flüchtiger Rückstand, dessen Untersuchung noch aussteht. Die erstere Zersetzung lässt sich durch die von uns für wahrscheinlich erachtete Hydroxylformel der sogen. primären Nitramine sehr anschaulich darstellen:

$$\begin{matrix} COOH\,.\,CH_2\,.\,N \\ HO\,.\,N \end{matrix}\!\!>O = CO_2 + \begin{matrix} CH_3 \\ OH \end{matrix} + \begin{matrix} N \\ N \end{matrix}\!\!>O.$$

Da Hr. Franchimont zufolge gefälliger Privatmittheilung in einer inzwischen gedruckten Arbeit[1]) die z. Th. sehr merkwürdige Zersetzung des Methylnitramins studirt, wollen wir die analogen Producte aus Nitraminessigsäure vorläufig nicht weiter verfolgen, und diese Notiz mit der Angabe beschliessen, dass Natron und Baryt neben Kohlensäure nicht Stickoxydul, sondern Stickstoff liefern, und dass Acetylchlorid, Essiganhydrid und Phosphorpentoxyd bei mittlerer Temperatur nicht reagiren.

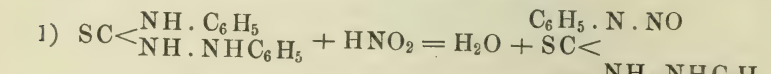
[1]) Sitzungsberichte der Akad. der Wissenschaften zu Amsterdam vom 30. Mai.

301. M. Busch und Jul. Becker: Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf Diphenylsulfosemicarbazid und Diphenylsemicarbazid.

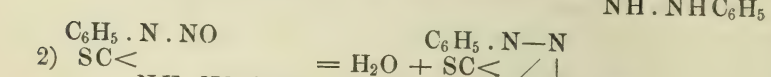
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 22. Juni.)

Bei dem Studium der Phenylsulfocarbazinsäure und der aus dieser entstehenden Thiobiazoline [1]) sind wir wiederholt auf das Diphenylsulfosemicarbazid [2]) gestossen und haben bei der Gelegenheit die Beobachtung gemacht, dass letztgenannte Verbindung bei der Einwirkung von salpetriger Säure in einen prächtigen, dunkelrothen Körper übergeführt wird, der mit Säuren intensiv gelb gefärbte Salze liefert. Die Reaction vollzieht sich unter Abscheidung von Schwefel; thatsächlich erwies sich auch die neue Verbindung schwefelfrei, während die weitere analytische Untersuchung Werthe ergab, welche der Zusammensetzung $C_{13}H_{10}N_4O$ entsprachen. Der Reactionsverlauf ist danach in der Weise zu erklären, dass zunächst die Nitrosoverbindung des Diphenylsulfosemicarbazids entsteht, welche spontan unter Wasserabspaltung in eine ringförmige Verbindung übergeht:

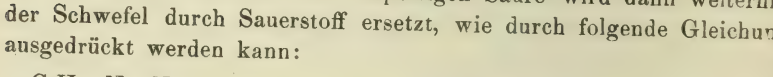


1) $SC<^{NH.C_6H_5}_{NH.NHC_6H_5} + HNO_2 = H_2O + SC<^{C_6H_5.N.NO}_{NH.NHC_6H_5}$



2) $SC<^{C_6H_5.N.NO}_{NH.NHC_6H_5} = H_2O + SC<^{C_6H_5.N{-}N}_{N{-}N.C_6H_5}$.

Unter dem Einfluss der salpetrigen Säure wird dann weiterhin der Schwefel durch Sauerstoff ersetzt, wie durch folgende Gleichung ausgedrückt werden kann:



$SC<^{C_6H_5.N{-}N}_{N{-}N.C_6H_5} + 2\,HNO_2 = OC<^{C_6H_5.N{-}N}_{N{-}N.C_6H_5} + S + N_2O_2 + H_2O$.

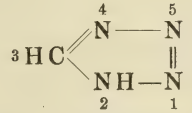
Mit der durch vorstehende Formel ausgesprochenen Constitution lässt sich in Wirklichkeit das gesammte Verhalten des Reactionsproductes sehr wohl in Einklang bringen. Es liegt somit in der neuen Verbindung ein Repräsentant einer noch unbekannten Reihe von Tetrazolderivaten vor.

---

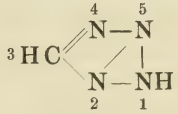
[1]) Diese Berichte **28**, 2635.

[2]) So bildet sich Diphenylsulfosemicarbazid u. a. beim Erhitzen der Phenylsulfocarbazinsäure mit Anilin unter Austritt von Schwefelwasserstoff, eine Reaction, die sich nach inzwischen aufgenommenen Versuchen scheinbar allgemein auf primäre und secundäre Amine ausdehnen lässt. B.

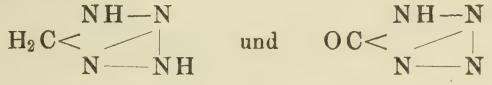
Während die bisher von Bladin[1]), Lossen[2]), J. Thiele[3]), M. Freund und H. Hempel[4]) gewonnenen Tetrazole sich alle von dem Schema:



ableiten, ist die vorliegende Verbindung ein Abkömmling eines mit dem obigen isomeren Ringsystems, welches wir

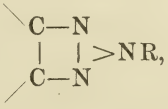


Isotetrazol nennen wollen. Die Bezeichnung der Stellung der Substituenten erfolge nach dem von Freund und Hempel (l. c.) für das Tetrazol vorgeschlagenen Modus. — Von dem Isotetrazol lassen sich dann weiter ableiten:



Isotetrazolin Isotetrazolon.

Demgemäss ist die in Frage stehende Verbindung als 1.4-Diphenylisotetrazolon anzusprechen. Die — in Bezug auf die Bindung der Valenzen — eigenthümliche Configuration des Isotetrazolringes findet übrigens ein Analogon in den Zincke'schen Pseudoazimidoverbindungen[5]),



in welchen eine ähnliche cyclische Atomgruppirung anzunehmen ist.

Von den Tetrazolverbindungen unterscheidet sich das genannte Isotetrazolon wesentlich einerseits durch seine Basicität und andererseits durch seine intensive Färbung.

Während das Diphenylisotetrazolon durch Alkali auch beim Erhitzen nicht verändert wird, zeigt es gegen Mineralsäuren eine relativ geringe Beständigkeit; kocht man dasselbe mit den genannten Säuren, so entsteht das unten beschriebene Phenylazocarbonanilid. Es findet dabei also ein rückläufiger Process statt, indem das Diphenylsemicarbazid regenerirt wird, welches dann unter der oxydirenden Wirkung

---

[1]) Diese Berichte **25**, 1411. [2]) Ann. d. Chem. **263**, 73.
[3]) Ann. d. Chem. **270**, 10. [4]) Diese Berichte **28**, 74.
[5]) Ann. d. Chem. **255**, 339.

der nebenher entstehenden salpetrigen Säure in die entsprechende Azoverbindung übergeht, ein Vorgang, der sich durch folgende Gleichungen wiedergeben lässt:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . N{-}N \\ \quad OC{<}\ /\ | \\ \qquad N{-}N . C_6H_5 \end{array} + 2\,H_2O = OC{<}\begin{array}{l} NC_6H_5 \\ NH . NHC_6H_5 \end{array} + HNO_2$$

$$C_6H_5 . NH . NH . CO . NHC_6H_5 + O = C_6H_5N : NCONHC_6H_5 + H_2O.$$

Unter der Einwirkung nascirenden Wasserstoffs wird das Diphenylisotetrazolon sehr leicht entfärbt, und zwar erfolgt hierbei eine Reduction unter Spaltung des Ringes; es resultirt Diphenylsemicarbazid, während das Stickstoffatom in 5-Stellung als Ammoniak austritt:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . N{-}N \\ \quad OC{<}\ /\ | \\ \qquad N{-}NC_6H_5 \end{array} + 3\,H_2 = NH_3 + CO{<}\begin{array}{l} NH . C_6H_5 \\ NH . NH . C_6H_5. \end{array}$$

Die Entstehung des Diphenylsemicarbazids bei der Reduction ist von Interesse, weil daraus ebenso wie aus der vorhin erwähnten Reaction hervorgeht, dass bei der Bildung des Isotetrazolons nicht etwa eine Wanderung der Phenylgruppen stattgefunden hat; es liegt darin deshalb ein wesentlicher Anhaltspunkt für die Richtigkeit der angenommenen Constitution.

Die Isotetrazole lassen sich allgemein aus 1.4-Dialkylsulfosemicarbaziden in guter Ausbeute gewinnen. Der Eine von uns hat in Gemeinschaft mit Hrn. Rohrisch bereits einige weitere Repräsentanten dieser neuen Körperklasse dargestellt, welche demnächst beschrieben werden sollen. Die Farbe der prächtig krystallisirenden Basen variirt, soweit bisher beobachtet wurde, zwischen Hellgelb und Dunkelroth, während die entsprechenden Salze farblos bis intensiv gelb erscheinen.

Nach dem Verhalten des Diphenylsulfosemicarbazids war zu erwarten, dass sich die Synthese des Diphenylisotetrazolons ebenso gut aus dem nicht geschwefelten Semicarbazid bewerkstelligen lassen müsse. Merkwürdigerweise ist dies nicht der Fall. Das Diphenylsemicarbazid liefert vielmehr mit salpetriger Säure eine leicht isolirbare Nitrosoverbindung:

$$OC{<}\begin{array}{l} NHC_6H_5 \\ NH . NHC_6H_5 \end{array} + HNO_2 = OC{<}\begin{array}{l} N(NO)C_6H_5 \\ NH . NHC_6H_5 \end{array} + H_2O.$$

Dieses Nitrosodiphenylsemicarbazid ist sehr unbeständiger Natur; es spaltet bei Gegenwart von Wasser leicht salpetrige Säure ab, welche dann das intermediär zurückgebildete Semicarbazid zum Phenylazocarbonanilid oxydirt, wie bereits oben dargethan wurde. Diese Azoverbindung bildet sich auch glatt aus dem Diphenylsemicarbazid durch Oxydation mit Eisenchlorid.

Experimentelles.

1.4-Diphenylisotetrazolon, $C_6H_5 . N{-}N$ / $OC{<}$ | / $N{-}N . C_6H_5$.

Diphenylsulfosemicarbazid (10 g) wird in Alkohol (ca. $^1/_2$ L) gelöst, die etwas mehr als drei Molekülen entsprechende Menge Salzsäure hinzufügt und alsdann die Flüssigkeit mit der wässrigen Lösung der für 2 Mol. berechneten Menge Natriumnitrit versetzt. Es empfiehlt sich, die Operation bei einer Temperatur von circa 10° vorzunehmen. Die bräunlich-gelbe Reactionsflüssigkeit, die durch Ausscheidung von Schwefel getrübt ist, wird alsdann in kaltes Wasser (ca. 1 L) filtrirt, dem man etwa soviel Natronlauge zugefügt hat, als zur Bindung der überschüssigen Salzsäure nothwendig ist. Auf diese Weise scheidet sich das Reactionsproduct gleich als rothe Krystallmasse ab. Ausbeute fast quantitativ. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol gewinnt man den neuen Körper in prächtigen, dunkelrothen Nadeln, die bei 110° schmelzen und beim Erhitzen im Reagenzrohr unter stürmischem Aufbrausen oder Verpuffen zersetzt werden. Die Substanz wird von Benzol, Chloroform und heissem Alkohol sehr leicht aufgenommen, weniger von Aether und ziemlich schwer von Ligroïn.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{10}N_4O$.

Procente: H 4.20, C 65.55, N 23.53.

Gef. » » 4.57, » 65.79, » 23.85.

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde nach der Gefrierpunktsmethode in Phenol als Lösungsmittel ausgeführt [1]).

Ber. M 238.

Gef. » 215.

Das Diphenylisotetrazolon ist eine einsäurige Base; es liefert mit Mineralsäuren gelbgefärbte Salze, die durch Wasser momentan zerlegt werden, in schwach angesäuerter Lösung jedoch beständig sind. Erhitzt man die saure wässrige Lösung einige Zeit zum Sieden, so scheidet sich bei hinlänglicher Concentration ein rothes, in der Kälte erstarrendes Oel ab; dieses Product krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, rothen Blättchen und erwies sich als identisch mit dem später zu beschreibenden Phenylazocarbonanilid.

Die vorliegende Isotetrazolbase besitzt Farbstoffcharakter. Seide wird in saurer Lösung sehr schön goldorange gefärbt; die Färbung scheint ziemlich echt zu sein; sowohl beim Seifen, wie bei achttägiger starker Belichtung war nicht die geringste Veränderung wahrzunehmen.

Das Diphenylisotetrazolonchlorhydrat krystallisirt aus salzsaurer, wässriger Lösung in glänzenden, citronengelben Nadeln, die bei

[1]) Wir verdanken die Bestimmung der Liebenswürdigkeit des Hrn. Dr. Fuchs hierselbst.

164° schmelzen; sehr leicht löslich in Alkohol. Sowohl das aus wässriger Lösung, wie das aus Alkohol durch Zusatz von Aether gewonnene Salz zeigte bei der Analyse auffallender Weise stets einen Gehalt an Chlor, der etwa in der Mitte liegt zwischen den aus den Formeln $C_{13}H_{10}N_4O \cdot HCl$ und $C_{13}H_{10}N_4O(HCl)_2$ sich ergebenden Werthen. Eine Bestimmung von Krystallwasser oder Krystallalkohol liess sich nicht ausführen, da das Salz beim Trocknen bei 100° bereits eine theilweise Zersetzung erleidet.

Das Sulfat wird aus verdünnt schwefelsaurer Lösung ebenfalls in gelben, glänzenden Nadeln gewonnen, die sich wie das Chlorhydrat sehr leicht in Alkohol lösen. Schmp. 188°. Höheres Erhitzen der Lösung ist zu vermeiden, da hier ein Zerfall der Verbindung in der oben angedeuteten Richtung besonders leicht erfolgt.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{10}N_4O \cdot H_2SO_4$.

Procente H_2SO_4: 29.16.

Gef. » » 28.72.

Das Nitrat krystallisirt in feinen, gelben Nädelchen und zeichnet sich von dem obengenannten Salz durch seine Schwerlöslichkeit in Wasser aus.

Das Pikrat stellt man, da es sehr leicht löslich in Alkohol, am besten dar, indem man die ätherischen Lösungen der Base und der Pikrinsäure mit einander vereinigt; dabei scheidet sich das Salz gleich in schönen, orangegelben Nädelchen ab. Schmp. 133—134°.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{10}N_4O \cdot C_6H_3N_3O_7$.

Procente: N 20.98.

Gef. » » 21.17.

Platindoppelsalz: Versetzt man die concentrirte, alkoholische Lösung der Base mit Salzsäure bis zum Verschwinden der rothen Farbe und fügt nun die entspechende Menge Platinchloridlösung hinzu, so scheidet sich das Platindoppelsalz in orangegelben Nädelchen aus, bei weniger concentrirter Lösung in zu Büscheln vereinigten kleinen spiessigen Krystallen. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, weniger in Wasser. Schmp. 218°.

Analyse: Ber. für $(C_{13}H_{10}N_4O \cdot HCl)_2PtCl_4$.

Procente: Pt 21.90.

Gef. » » 21.75.

Reduction des Diphenylisotetrazolons: In die essigsaure, alkoholische Lösung der Base wird Zinkstaub in kleinen Portionen eingetragen, bis die rothe Farbe der Lösung verschwunden, wozu nur kurze Zeit erforderlich. Aus der vom Zinkstaub abfiltrirten Lösung fallen auf Zusatz von Wasser weisse Nädelchen aus. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol gewannen wir das Reductionsproduct in schönen, wasserhellen Nadeln, die sich durch Aussehen, Löslichkeit und Schmelzpunkt identisch mit Diphenylsemicarbazid erwiesen; auch erhielten wir aus demselben das unten beschriebene Nitrosoderivat.

Nitrosodiphenylsemicarbazid, $C_6H_5.NH.NH.CO.N(NO)C_6H_5$.

Fügt man zu der mit Salzsäure versetzten alkoholischen Lösung des Diphenylsemicarbazids die molekulare Menge Natriumnitrit in wässriger Lösung, so erstarrt die Flüssigkeit, welche man auf einer Temperatur von ca. 10° gehalten, in kürzester Zeit zu einem Brei fast farbloser, feiner, verfilzter Nadeln. Bei dem Versuch, das Product aus Alkohol umzukrystallisiren, bemerkten wir, dass beim Erwärmen eine Gasentwicklung stattfindet, während sich die Flüssigkeit gleichzeitig mehr und mehr dunkelroth färbt; aus der rothen Lösung lässt sich alsdann durch Zusatz von Wasser das Phenylazocarbonanilid isoliren. Von kaltem Alkohol wird das Nitrosoderivat unverändert aufgenommen und durch Wasser in feinen Nadeln gefällt. Uebrigens erwies sich das Rohproduct vollkommen analysenrein, sodass eine weitere Reinigung nicht erforderlich war. Schmp. 174—175°. Durch die Liebermann'sche Reaction giebt sich der Körper als eine Nitrosoverbindung zu erkennen. An feuchter Luft zersetzt sich die Substanz sehr bald unter Entwicklung von salpetriger Säure.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{12}N_4O$.

Procente: N 21.87.

Gef. » » 21.74.

Phenylazocarbonanilid, $C_6H_5.N:N.CO.NHC_6H_5$,

aus Nitrosodiphenylsemicarbazid. Wie bereits oben angedeutet wurde, bildet sich die vorstehende Azoverbindung beim Erwärmen der alkoholischen Lösung des Nitrososemicarbazids; am schnellsten vollzieht sich dieser Process bei kurzem Aufkochen der Lösung in Eisessig. Das Reactionsproduct wird durch Zusatz von Wasser krystallinisch gefällt und stellt, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, prächtige, glänzende orangerothe Blätter dar; dieselben werden von Alkohol und Chloroform sehr leicht aufgenommen, etwas weniger von Aether und Benzol, schwer von Ligroïn. Schmp. 121—122°. Die Verbindung ist indifferent gegen Säure und Alkali; sie liefert mit salpetriger Säure keine Nitrosoverbindung mehr.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{11}N_3O$.

Procente: H 4.88, C 69.33.

Gef. » » 5.15, » 68.94.

Das Phenylazocarbonanilid lässt sich auch direct aus dem Diphenylsemicarbazid durch Oxydation mittels Eisenchlorid gewinnen. Fügt man zur alkoholischen Lösung des Semicarbazids langsam Eisenchloridlösung, so beobachtet man bereits beim Einfallen der ersten Tropfen eine intensive Rothfärbung der Flüssigkeit; bei weiterem Eintragen des Oxydationsmittels — die Operation wird in der Kälte vorgenommen — beginnt dann die Abscheidung der schönen, rothen Blättchen. Der Oxydationsprocess verläuft leicht und glatt.

302. P. Walden: Zur Charakteristik optisch-isomerer Verbindungen.

(Eingegangen am 22. Juni.)

Auf Grund seiner denkwürdigen Untersuchungen in der Weinsäuregruppe kam Pasteur zu der Schlussfolgerung, dass alle circularpolarisirenden Substanzen hemiëdrisch seien[1]); in den 1860 gehaltenen Vorträgen fasst er seine Anschauungen in die folgenden Sätze zusammen: 1) »Wenn die Elementaratome organischer Producte asymmetrisch gruppirt sind, so zeigt die Krystallform der Körper jene molekulare Asymmetrie durch eine sich nicht deckende Hemiedrie«; 2) »die Existenz dieser Molekularasymmetrie zeigt sich ferner durch ein optisches Drehungsvermögen«[2]). Seit jener Zeit gelten diese Pasteur'schen Anschauungen über die ständigen Merkmale optischer Stereoisomeren in den Kreisen der Chemiker fast ausnahmslos[3]). — An den Repräsentanten derselben Weinsäuregruppe stellte Pasteur auch die charakteristischen Merkmale der inactiven racemischen, spaltbaren Paraform fest; sie ist durch einen höheren Schmelzpunkt und meistentheils eine geringere Löslichkeit gegenüber den optisch activen Componenten gekennzeichnet, — dieses Verhalten der racemischen Trauben- und Aepfelsäure wird auch heute, und zwar als ein ganz allgemeines, von jeder wahren racemischen Verbindung gefordert.

Es kann nicht geleugnet werden, dass diese beiden charakteristischen Merkmale für die wahren optisch activen und racemischen Formen — falls sie wirklich allgemein gültig wären — dem Forscher im Reiche der optischen Isomerie ungemein wichtige Werkzeuge darbieten würden. Da nun heutzutage die Zahl der optischen Individuen eine sehr grosse geworden und in Folge der eifrigen Bearbeitung gerade der Stereochemie noch erheblich zunehmen dürfte, so ist sowohl die Möglichkeit, als auch die Pflicht geboten, das vorliegende Thatsachenmaterial auf jene Pasteur'schen Grundanschauungen hin zu prüfen.

Zu allererst wollen wir der Frage nahetreten: Sind alle in Lösung optisch activen Verbindungen hemiëdrisch krystallisirt?

Schon Pasteur selbst constatirte, dass weder das active amylschwefelsaure Baryum, noch die *l*-Asparaginsäure und Aepfelsäure Hemiëdrie aufweisen. Des weiteren ist bekannt, dass die Meistzahl der mit starker optischer Drehung ausgestatteten Alkaloïde und

---

[1]) Compt. rend. **26**, 535; **27**, 401; **35**, 180; Jahresb. 1847, 32; 1852, 178.

[2]) Ueber die Asymmetrie etc.; Ostwald's Klassiker No. 28, S. 17.

[3]) Vergl. die chemischen Lehrbücher, sowie u. a. van't Hoff, Lagerung der Atome (1894), S. 8.

ihrer Salze ohne Hemiëdrie krystallisiren[1]): z. B. rhombisch das Chinin, Chinidin, Cinchen, Chinen, Cinchonin und Cinchonidin[2]); Cinchonamin[3]); Strychnin[4]); *l*-Hyoscyamin[5]); *d*-Coniinverbindungen[6]) und *d*-Isoconiinverbindungen[7]), *l*-Cocaïn[8]), *d*-Ecgoninderivate[9]), Papaverin[10]), Hydrastin[11]), Aconitin[12]), Tropinsäuresalze[13]), Atropasäure[14]).

Ebenfalls ohne Hemiëdrie treten die folgenden Santoninderivate[15]) auf, Körper, die ja die höchsten bisher bekannten Drehungsgrössen besitzen: Santonin, Parasantonid, Santonid, Santonsäure und ihr Aethyl-, Methyl- und Benzylester, Santoninsäure, Parasantonsäuremethyl- und -äthyläther, Hydrosantonsäure — sämmtlich rhombisch; ferner Metasantonsäuremethylester, Santonylchlorid (rhombisch) und -bromid (asymmetrisch); desgleichen[16]) Santoninaminchlorhydrat, Hyposantonin, Isohyposantonin und Hyposantoninsäure.

In der Zuckergruppe treten die folgenden Körper ohne Hemiedrie auf: Traubenzucker[17]), Fruchtzucker[18]), Hexacetylmannit[19]), *l*-α-Glucoheptose[20]), Inosit[21]), *d*-Saccharin und saccharinsaures Kali[22]), *l*-Metasaccharin[23]), *l*-Saccharon und Salze[24]), *l*-Rhamnonsäurelacton[25]), *d*-Glucuronsäurelacton[26]), bromwasserstoffsaures Glucosamin[27]), Melecitose[28]). Ferner: Chinasäure[29]), verschiedene Salze der *d*-Weinsäure[30]) und Ester[31]), *l*-Pyroglutaminsäure[32]), salzsaure *d*-Glutaminsäure[33]), die beiden activen Urimidobernsteinsäuren[34]).

---

[1]) Ann. chim. phys. [7], **1**, 11, 39 ff.
[2]) Z. Kryst. **3**, 302; **5**, 570; **6**, 489, 591; **7**, 50 ff.; **12**, 165; **13**, 36.
[3]) Compt. rend. **105**, 985.
[4]) Z. Kryst. **13**, 78; Ann. chim. phys. [7], **1**, 49.
[5]) Z. Kryst. **6**. 268; **18**, 601.
[6]) Z. Kryst. **18**, 641; **6**, 81; Ann. d. Chem. **247**, 21.
[7]) Diese Berichte **27**, 859. [8]) Z. Kryst. **17**, 370 ff.
[9]) Z. Kryst. **17**, 369: **19**, 232, 375. [10]) Z. Kryst. **19**, 615.
[11]) l. c. **14**, 99. [12]) l. c. **19**, 178.
[13]) l. c. **19**, 462; diese Berichte **23**, 2521.
[14]) Z. Kryst. **19**, 462; diese Berichte **23**, 148.
[15]) Z. Kryst. **2**, 589 ff. und 624. [16]) Gazz. chim. **22**, I, 1.
[17]) Z. Kryst. **5**, 284; **9**, 393. [18]) Monatsh. Chem. **8**, 555.
[19]) Compt. rend. **84**, 34. [20]) Ann. d. Chem. **270**, 74.
[21]) Ann. chim. phys. [5], **23**, 391.
[22]) Compt. rend. **89**, 922; diese Berichte **15**, 2953.
[23]) Diese Berichte **16**, 2627. [24]) Diese Berichte **15**, 2957.
[25]) Diese Berichte **22**, 1704. [26]) Z. Kryst. **7**, 586.
[27]) Z. Kryst. **14**, 57. [28]) Compt. rend. **84**, 35.
[29]) Z. Kryst. **4**, 235.
[30]) Z. Kryst. **10**, 623; **12**, 156; **13**, 648 und **19**, 455.
[31]) Z. Kryst. **11**, 432. [32]) Gazz. chim. **22**, II, 105.
[33]) Z. Kryst. **5**, 366. [34]) Z. Kryst. **20**, 621.

In der Gruppe der Terpene und Campher nennen wir die folgenden nicht hemiëdrisch krystallisirenden Substanzen: der gewöhnliche und der Patschouli-Campher [1]), Borneol [2]), Camphen [1]), Camphersäure [3]), Anhydride der Camphersäure [4]), Camphoronsäure und ihr Monoäthylester [5]), Camphocarbonsäure [6]), Bromcamphersäureanhydride [7]), Allo-Camphersäuremethylester [8]), Isocamphersäure [9]), Camphersulfosäureamid, Bromcamphersulfosäurechlorid und Chlorcamphersulfosäurechlorid [10]), Campholsäure und Anhydrocamphoronsäure [11]), Chlor-, Jod-, Cyan-, Nitro-Campher und andere Derivate [12]); — Sylvestrenhydrochlorid, -hydrobromid, -tetrabromid und Sylvestrennitrolbenzylamin [13]); Menthol [1]) und Mentholäther der Kohlensäure, Benzoësäure und Phtalsäure [14]); salzsaures Pulegonoxim [15]): *d*- und *l*-Carvoxim [16]), Nitrosopinen aus *d*- und *l*-Pinen [16]), *d*- und *l*-Limonen-*α*- (auch *β*-) Nitrol-Piperidid [16]), *d*- und *l*-Limonen-*α*-Nitrolanilid [16]) und Hydrochlor-Limonen-Nitrolanilid [16]). Anfügen wollen wir noch die Ester des Cholesterins [17]).

Die Beispiele liessen sich noch vermehren, indessen glaube ich voraussetzen zu dürfen, dass die angeführte Schaar schon genügen wird, um darzuthun, dass von einer Allgemeingültigkeit der eingangs von Pasteur formulirten Thesen über die »Wechselbeziehung zwischen molekularem Drehungsvermögen und Hemiëdrie« keine Rede sein kann, — die Zahl der »Ausnahmen« dürfte vielleicht grösser sein als die Anzahl der zu jenen Thesen stimmenden Körper; man hat sich bisher nie Rechenschaft gegeben, ob thatsächlich allgemein die Krystallgestalt jener Forderung sich anpasst, oder ob möglicher Weise das in einzelnen Fällen constatirte Zusammengehen zwischen Drehungsvermögen in Lösung und Hemiëdrie in fester Form nicht zu den selteneren oder Ausnahmefällen gehört. Man wird vielleicht einwenden, dass der Nachweis der Hemiëdrie mit Schwierigkeiten verknüpft ist und dass man sie in den citirten Fällen nicht ermittelt hat, weil man nicht speciell nach ihr geforscht hat. Mir ist wohl bekannt, dass in manchen

---

[1]) Compt. rend. **84**, 88; Annal. des mines [5] **14**, 18 (1858).
[2]) ibid., sowie Z. Kryst. **5**, 571. [3]) Z. Kryst. **1**, 220.
[4]) ibid. p. 220, sowie Aschan, Studien in der Camphergruppe (1895).
[5]) Z. Kryst. **1**, 221; **23**, 211. [6]) ibid. **3**, 304; **6**, 89.
[7]) Aschan, p. 204.
[8]) Journ. Chem. Soc. **61**, 1090; diese Berichte **26**, 289.
[9]) Compt. rend. **108**, 978. [10]) Journ. Chem. Soc. **63**, 569, 579, 596.
[11]) Z. Kryst. **11**, 42, 46.
[12]) Compt. rend. **101**, 438; Bull. soc. chim. [2], **44**, 119, 461; Z. Kryst. **11**, 43 ff., sowie **5**, 571; **6**, 85; **7**, 587.
[13]) Z. Kryst. **13**, 325; **18**, 305. [14]) Ann. chim. phys. [6] **7**, 433.
[15]) Z. Kryst. **19**, 231. [16]) Z. Kryst. **18**, 298 ff.
[17]) Z. Kryst. **12**, 65; **15**, 223 ff.

Fällen, wo frühere Forscher keine Hemiëdrie ermittelt, neuerdings unter Zuhülfenahme von Aetzmethoden Hemiëdrie und Hemimorphie als vorhanden nachgewiesen worden ist [1]), — mancher der oben angeführten Körper wird daher gewiss bei weiterer Forschung als dem hemiëdrischen oder hemimorphen Typus angehörig sich herausstellen; es ist aber nicht zu übersehen, dass bei sehr zahlreichen Fällen, trotz sorgfältigster Messung und absichtlicher Fahndung nach der Hemiëdrie, Forscher wie Strüver, Hintze, Beyer, Pope, Haushofer u. A. zu Resultaten gekommen sind, die ihre Abwesenheit unzweifelhaft darthun. Ist es da nicht natürlicher anzunehmen, dass jener causale Zusammenhang zwischen optischer Drehung und Hemiëdrie, wie er für Krystalle nothwendig erscheint, nicht gilt für solche Substanzen, die nur in Lösung optisch activ sind? Bedenken wir, dass das Drehungsvermögen in Lösung oder in Dampfform und in geschmolzenem Zustande von der Asymmetrie der Atome in der chemischen Molekel abhängt, dass die Hemiëdrie des Krystalls und sein Drehungsvermögen durch eine asymmetrische Gruppirung der Krystall- oder physikalischen Molekeln erzeugt wird, wobei eine solche physikalische Molekel höchst wahrscheinlich aus einer grösseren Zahl chemischer Molekeln besteht [2]); erwägen wir ferner, dass eine Rückwirkung der räumlichen Anordnung der Atome in einer chemischen Molekel auf die Krystallform schon bei den einfachsten Typen nicht verfolgt oder prognosticirt werden kann, wie z. B. die Verbindung CBr_4 regulär krystallisiren müsste [3]), solches jedoch nicht thut [4]); das Gleiche trifft für $SnBr_4$ zu, das statt regulär rhombisch krystallisirt; setzen wir voraus, dass je grösser der Drehungswerth, um so grösser die Asymmetrie der Molekel, um so krasser sollten dann auch jene discreten Eigenschaften sich nach aussen auf die Gestalt des Krystalls projiciren — trotz alledem sind gerade die zahlreichen Santonin-, Campher- und Alkaloïdverbindungen ohne jegliche Anzeichen der Hemiëdrie; erinnern wir uns noch, dass ja auch die Umkehrung des Pasteur'schen Satzes nicht gilt — alle hemiëdrischen Substanzen sind in Lösung circularpolarisirend, — so wird man, wenn auch nicht als bewiesen, so doch — in Hinblick auf die oben citirte Schaar von »Ausnahmen« — als sehr wahrscheinlich die Annahme hinstellen dürfen, dass das optische Drehungsvermögen der Stoffe in gelöster, geschmolzener oder Dampfform und die Hemiëdrie oder Hemimorphie in Krystallform Phänomene ver-

[1]) vergl. auch Becke, Z. Kryst. **20**, 296; Traube, ebenda **24**, 178.

[2]) Groth, Physik. Krystallographie S. 242, 1895; Muthmann, Zeitschr. f. Krystallogr. **23**, 527.

[3]) Wislicenus, Räuml. Anordnung der Atome (1889) 78; s. auch Fock, Zeitschr. f. Kryst., **20**, 76, dazu Becke, ebenda 253.

[4]) Le Bel, Bull. soc. chim. (3) **3**, 790.

schiedener Art und ohne causalen Zusammenhang sind, die unbeschadet dessen häufig einander parallel gehen. Die Asymmetrie der chemischen Molekel, bezw. das optische Drehungsvermögen derselben in Lösung wird nicht bedingt durch die äussere Gestalt der Krystallmolekel und braucht ihrerseits auch nicht diese zu bedingen, wohl aber vielleicht zu modificiren. Auch der Satz: »Die Krystallformen zweier entgegengesetzt optisch activen Substanzen sind enantiomorph«, gilt nicht ständig und bedingungslos — ich verweise nur auf die oben citirten Beispiele, z. B. die beiden activen Camphersäureanhydride, Bromcamphersäureanhydride, Nitrosopinene, Limonen-α-Nitrolanilide, Limonen-α-Nitrolpiperidide, Urimidobernsteinsäuren u. s. w., — bekanntlich ist ja auch hier die Umkehrung des Satzes nicht zulässig[1]). Man wird daher wohl Wyrouboff beipflichten können, wenn er sagt[2]): »Die Gesammtheit der bisher bekannten Thatsachen steht in formellem Gegensatz zu dem Glauben an die Nothwendigkeit der krystallographischen Dissymmetrie in den mit Drehungsvermögen begabten Körpern.«

Nunmehr wollen wir an die Discussion des zweiten oben angeregten Problems treten, d. h. an die Frage nach den Merkmalen für die racemische Form: Ist der Schmelzpunkt derselben thatsächlich immer höher, als der der activen Componenten, und ist dieser Umstand ein unerlässliches Kriterium wahrer Racemie?

Auch hier wollen wir zuerst die Thatsachen reden lassen. Bei den nachstehenden Körpern haben sowohl die inactive racemische Form, wie die beiden activen Componenten den gleichen Schmelzpunkt[3]): Tropinsäure, Tyrosin, Phenyl-α-β-dibrompropionsäure, Gulosephenylhydrazon, Mannosephenylhydrazon, Galactonsäurephenylhydrazid; Camphen, gewöhnlicher Campher, Camphansäure — Anhydride der gewöhnlichen Camphersäuren, Bromcamphersäureanhydride, Chlorcamphersäureanhydride, Phellandrennitrit, — trotzdem sind diese Verbindungen unzweifelhaft wahre racemische Körper[4]).

Die optisch inactive, aus den Rechts- und Linksisomeren bestehende Form schmilzt niedriger, als ihre Componenten:

Mandelsäure, Tropasäure, Phenylalanin, Glutaminsäure, Chlorbernsteinsäure, Brombernsteinsäre, Diacetyltraubensäuredimethylester, Galactose, Glucosediphenylhydrazon, Zuckersäuredoppelhydrazid, Man

---

[1]) Groth, Physik. Krystallographie 324.

[2]) Ann. chim. phys. (7) 1, 10; cf. auch ebenda (6), 8, 416, sowie De Cloigeaux, Annales des mines (5), 14, 18.

[3]) Ich unterlasse hier die Angabe der Quellen, weil dieselben von mir in dem »Handbuch der Stereochemie« von Bischoff und Walden gegeben worden sind.

[4]) Aschan, l. c. 190, 206, 220; Wallach, Ann. d. Chem. 246, 235.

noheptosehydrazon, Gulonsäurelacton, Mannoheptonsäurelacton, Tribenzalmannit, Hexabenzoylinosit, sämmtlich in der Zuckergruppe[1]); besonders zahlreiche Beispiele hat Wallach[2]) bei seinen Studien über die Terpene und Campher beigesteuert, z. B. in der Fenchongruppe: Fenchylalkohol, Fenchonoxim, α-Isoxim, Benzyliden- u. Oxybenzylidenfenchylamin; in der Carvonreihe: das Carvontetrabromid, -tribromid und -α-Pentabromid; in der Limonenreihe: Dipenten-β-Nitrolanilid, Hydrochlorcarvoxim. Ferner erinnere ich an das inactive Bornylacetat und -benzoat, an das Camphersulfosäureamid, sowie an das *i*-Sobrerol. Wegen Platzmangel beschränke ich mich nur auf diese Substanzen. Zu betonen ist noch, dass die citirten inactiven Körper meist eine deutlich ausgeprägte Krystallform haben und in einem andern System, wie die activen Isomeren, krystallisiren; zum Belege verweise ich nur auf die Beispiele aus der Carvongruppe[3]) und auf das Camphersulfosäureamid[4]).

Angesichts dieser zahlreichen Repräsentanten, die als racemische Typen entweder den gleichen oder einen niedrigeren Schmelzpunkt als die activen Componenten besitzen, dürfte man kaum von Ausnahmen reden, oder, mit anderen Worten, dürfte man schwerlich an der Allgemeingiltigkeit der Pasteur'schen Charakteristik für die Racemie fernerhin festhalten. Geben wir diese althergebrachte und bequeme Erkennungsmethode auf, so muss man sich die Frage stellen, wie denn überhaupt die racemischen Verbindungen von den inactiven Gemischen zu unterscheiden sind?

Nach E. Fischer kann als sicheres Zeichen von wahrer Racemie — in Analogie mit der Traubensäure — nur die Erhöhung des Schmelzpunktes betrachtet werden, ferner kann sie auch durch verschiedenen Krystallwassergehalt und u. a. durch veränderte, verminderte Löslichkeit erkannt werden[5]). Ladenburg stellt das folgende Kriterium auf[6]): »Sobald es gelingt, die in Frage stehende Substanz, die wenigstens einen kleinen Ueberschuss der einen drehenden Modification enthalten muss, durch Behandlung mit inactiven Körpern in Fractionen von verändertem Drehungsvermögen zu verwandeln, liegt stets eine Verbindung (und kein blosses Gemenge) vor«. Wallach hat wiederholt unzweifelhaft racemische Verbindungen

---

[1]) Vergl. auch Fischer, diese Berichte **27**, 3225.

[2]) Vergl. Zusammenstellungen: Ann. d. Chem. **272**, 108; **286**, 135; diese Berichte **24**, 1559.

[3]) Liebisch, Ann. d. Chem. **286**, 141: Wallach, ebendas. 137.

[4]) Kipping und Pope, Journ. Chem. Soc. **63**, 571.

[5]) Diese Berichte **27**, 1525, 3225.

[6]) Diese Berichte **27**, 3065; dagegen Fischer, l. c. 3224, dazu Ladenburg, **28**, 164.

kennen gelehrt, die niedriger schmelzen als die Componenten; er sagt: »Racemische Verbindungen zeigen gern höheren Schmelzpunkt und geringere Löslichkeit als ihre Componenten; es kann aber auch das Umgekehrte stattfinden«[1]). An der Hand der Wallach'schen Verbindungen hat Liebisch[2]) die specifischen Volumina der activen und inactiven Modificationen ermittelt und hierbei die folgende Regelmässigkeit constatirt: »die Vereinigung der optisch isomeren Körper zu einer krystallisirten racemischen Verbindung findet unter Contraction statt«[3]).

Die herangezogenen Anschauungen[4]) dürften genügen, um zu illustriren, dass keine Gleichheit derselben vorliegt; von allgemeiner diagnostischer Bedeutung scheint dagegen die Liebisch'sche Ansicht zu sein.

Im Nachfolgenden möchte ich an einigen einfachen festen Körpern, die in activer und inactiver Form hergestellt wurden, die Giltigkeit sämmtlicher angeregten Erkennungszeichen prüfen; zu diesem Behuf wurden ermittelt: die Schmelzpunkte, die Löslichkeit, die Dichte, (bezw. das Molekularvolumen), die elektrische Leitfähigkeit und krystallographische Charakteristik; die letztere verdanke ich dem liebenswürdigen Entgegenkommen meines Collegen Doss. Die Dichtebestimmungen wurden nach der Schwebemethode[5]) ermittelt; als Flüssigkeiten habe ich Bromoform (d = 2.88) und Ligroïn (d = 0.89) benutzt, indem die Krystalle erst mit Ligroïn überschichtet und durch Evacuiren von der anhaftenden Luft befreit wurden. Die Löslichkeitsbestimmung wurde in langen schmalen Probirgläsern durchgeführt, welche im Thermostaten unter einander luftdicht verbunden und mit einer bis nahe an den Boden reichenden und einer zweiten nur durch den Kork gehenden Röhre versehen waren; der Zweck der Röhren und dieser Anordnung war, gleichzeitig und unter denselben Bedingungen sämmtliche Löslichkeitsbestimmungen zu machen und durch Durchleiten von Luft ein ständiges Mischen und vollkommene Sättigung während 2—3 Stunden zu ermöglichen.

I. Inactive Aepfelsäure, $COOH . CH_2 . CH(OH) . COOH$. Von Skraup aus Fumarsäure dargestellt und mir liebenswürdigst übersandt.

Schmelzpunkt (Fp.) = 130—131°. Molekulargewicht (M) = 134. Spec. Gewicht, bei 20° C. bestimmt und auf

---

[1]) Ann. d. Chem. 286, 137. [2]) Ann. d. Chem. 286, 140.

[3]) Dieselbe Anschauung vertritt auch Marchlewski, diese Berichte 28, 1611, sowie Winther, ebend. S. 3001.

[4]) Vergl. a. den Vorschlag van 't Hoff's: Lagerung der Atome (1894) S. 28.

[5]) Retgers, Zeitschr. f. phys. Chem. 3, 289.

Wasser von 4° und den luftleeren Raum reducirt: d = 1.601. Molekularvolumen $= \frac{M}{d} = V_m = 83.70$. Affinitätsconstante (K) = 0.040. Löslichkeit: ist nach den vorliegenden Angaben schwerer löslich als die natürliche Aepfelsäure.

II. *l*- oder natürliche Aepfelsäure.

Fp. = 100°. M = 134. d = 1.595[1]) demnach $V_m = 84.01$. K = 0.040. Löslichkeit: grösser als bei I.

III. *i*-Chlorbernsteinsäure, $COOH . CH_2 . CHCl . COOH$. Matte weisse Krystallaggregate; auch kreuzförmige Zwillinge von Individuen vom Habitus der activen Chlorbernsteinsäuren (Combination zweier Domen), daher ebenfalls sehr wahrscheinlich rhombisch; Neigung zur Zwillingsbildung gross.

Fp. = 153 — 154°. M = 152.5. d = 1.679, demnach $V_m = 90.83$. K = 0.294. Löslichkeit bei 20° C.: 2.3 ccm Lösung enthalten 1 g Säure.

IV. *d*-Chlorbernsteinsäure. Krystalle trüb, dem Ansehen nach rhombisch und zwar holoëdrisch; Combination von Ortho- und Brachydoma, untergeordnet Prisma und ein Pinakoïd. Habitus domatisch.

Fp. 176°. M = 152.5. d = 1.687, demnach $V_m = 90.40$. K = 0.294. Lösl. 1 g Säure in 4.5 ccm Lösung.

V. *l*-Chlorbernsteinsäure. Aggregate sehr wahrscheinlich auch rhombischer Individuen. An freien Enden Habitus, wie bei der *d*-Säure.

Fp. 176°. M = 152.5. d = 1.687. Demnach $V_m = 90.40$. K = 0.294. Lösl.: 1 g Säure in 4.6 ccm Lösung.

VI. *i*-Brombernsteinsäure, $COOH . CH_2 . CHBr . COOH$. Trübe Krystalle (anfangs klar) und Krystallaggregate ohne scharfe Umrisse.

Fp. 160—161°. M = 197. d = 2.073, demnach $V_m = 95.03$. K = 0.268. Lösl.: bei 15.5° (nach älteren Angaben) 1 g Säure in 5.2 ccm Wasser.

VII. *l*-Brombernsteinsäure. Sehr kleine Kryställchen, doppeltbrechend mit gerader Auslöschung in verschiedenen Lagen. Rhombisch, Combination von Prisma mit einem Makro- u. Brachydoma.

Fp. 172°. M = 197. d = 2.093, demnach $V_m = 94.12$. K = 0.268. Lösl.: 1 g Säure in 6.3 ccm Lösung.

---

[1]) Nach Schröder (Diese Berichte **12**, 1611) ist d = 1.559.

VIII. *i*-Mandelsäure, $C_6H_5 . CH(OH) . COOH$. Tafeln von anscheinend rechtwinkligem Umriss mit P-Abstumpfung. Optisch zweiaxig, optisches Axenbild undeutlich: Krystallsystem wahrscheinlich rhombisch[1]).

Fp. 118—119°. M = 152. d = 1.300[2]), demnach V_m = 116.9. K = 0.043. Lösl.: (nach Lewkowitsch) bei 20° in 100 Th. Wasser 15.97 Th. Säure.

IX. *l*-Mandelsäure. Dünne Tafeln, optisch zweiaxig, Umgrenzung der Tafeln von derjenigen der *i*-Säure verschieden. Monoklin, anscheinend OP . ∞P ∞ . ∞P.

Fp. 130°. M = 152. d = 1.341, demnach V_m = 113.3. K = 0.043. Lösl.: nach Lewkowitsch bei 20° in 100 Th. Wasser 8.64 Th. Säure.

XI. *i*-Glutaminsäure, $COOH . CH_2 . CH_2 . CH(NH_2) . COOH$. Rhombisch, gänzlich verschieden von der *d*-Säure[3]).

Fp. 198° (Wolff). M = 147. d = 1.511, demnach V_m = 97.29. K: Walden, Zeitschr. phys. Chem. 8, 489. Löslichkeit: nach Schulze, 1 Th. Säure in 59.1 Th. Wasser.

XII. *d*-Glutaminsäure. Rhombisch, sphenoïdisch-hemiëdrisch[3]). Fp. 202—202.5° (Schulze). M = 147. d = 1.538, demnach V_m = 95.58. K: wie bei XI. Löslichkeit: nach Schulze, 1 Th. Säure in 100 Th. Wasser.

XIII. *i*-Camphersäure[4]), $C_8H_{14}(COOH)_2$. Kleine nach einer Richtung gestreckte doppelbrechende optisch zweiaxige Tafeln. Monokline Combination von ∞P∞ . ∞P . P∞.

Fp. 202—203°. M = 200. d = 1.228, demnach V_m = 162.9. K = 0.00229. Löslichkeit: nach Aschan (l. c.) in 100 g Wasser 0.239 g Säure.

XIV. *d*-Camphersäure. Kleine stark doppelbrechende Krystallskelette, optisch zweiaxig, durch manche der tafelförmigen Skelette der Austritt einer optischen Axe sichtbar; einige winzige Kryställchen von scheinbar rhomboëdrischem Habitus, also etwa eine monokline Combination von ∞P . OP[5]).

Fp. 187°. M = 200. d = 1.186[6]), demnach V_m = 168.6. K = 0.00229. Löslichkeit: nach Jungfleisch in 100 Th. Wasser 6.96 Th. Säure.

[1]) Nach Lehmann (Zeitschr. f. Krystallogr. **12**, 386) krystallisirt sie dimorph, aus Wasser rhombisch.

[2]) Nach Schröder (Diese Berichte **12**, 1612) ist d = 1.361.

[3]) Zeitschr. f. Krytallographie **21**, 403; **10**, 265; **23**, 172.

[4]) Sämmtliche Campher- und Isocamphersäuren verdanke ich der Liebenswürdigkeit des Hrn. Prof. Aschan.

[5]) Nach v. Zepharovich (Jahresb. 1877, 640) monoklin.

[6]) Schröder (l. c.) giebt d = 1.193 an.

XV. *l*-Camphersäure. Kleine, stark doppelbrechende, optisch zweiaxige Krystallskelette; an einigen sehr kleinen Kryställchen gerade Auslöschung feststellbar, rhombisch oder monoklin, nähere Feststellung unmöglich, dazu schlechte Krystallbegrenzung.
Fp. 187°. d = 1.190, demnach V_m = 168.1. K = 0.00228. Löslichkeit: (nach Jungfleisch) in 100 Th. Wasser (20°) 6.95 Th. Säure.

XVI. *i*-Isocamphersäure. Weisse undurchsichtige Aggregate winziger säulen- bis tafelförmiger Kryställchen, an denen noch Doppelbrechung nachweisbar ist.
Fp. 190 — 191°. d = 1.249, demnach V_m = 160.1. K = 0.00174. Löslichkeit: nach Aschan bei 20° in 100 Th. Wasser 0.203 g Säure.

XVII. *d*-Isocamphersäure. Kleine stark doppelbrechende, säulenförmige Krystallskelette mit gerader Auslöschung. Krystallsystem rhombisch, Combination $\infty \bar{P} \infty . \infty \breve{P} \infty . P$. Optische Zweiaxigkeit nachweisbar durch die zuweilen sichtbare Interferenzfigur [1]).
Fp. 171 — 172°. d = 1.243, demnach V_m = 160.9. K = 0.00174. Löslichkeit: nach Aschan bei 20° in 100 g Wasser 0.357 g Säure.

XVIII. *l*-Isocamphersäure. Rhombische Krystallskelette von pyramidalem Habitus; an einem sehr kleinen Kryställchen war feststellbar: $\breve{P} \infty . m . \bar{P} \infty . m_1 P . OP$. Interferenzfigur zuweilen sichtbar.
Fp. 171 — 172°. d = 1.243, demnach V_m = 160.9. K = 0.00174. Löslichkeit: nach Aschan bei 20° in 100 g Wasser 0.337 g Säure.

XIX. Traubensäure, COOH . CH(OH) . CH(OH) . COOH + H_2O.
Fp. 204°. M = 168. d = 1.697 [2]), demnach V_m = 99.00. K = 0.097. Löslichkeit: nach den vorliegenden Angaben geringer als für XX und XXI.

XX. *d*-Weinsäure, COOH . CH(OH) . CH(OH) . COOH.
Fp. 170°. M = 150. d = 1.755 [3]), demnach V_m = 85.47. K = 0.097. Löslichkeit: s. XIX.

---

[1]) Nach Friedel (Compt. rend. **108**, 980) dimorph, quadratisch und rhombisch.

[2]) Nach Perkin (Journ. chem. Soc. **51**, 366) ist d = 1.687, nach Liebisch (Ann. d. Chem. **286**, 140) d = 1.699.

[3]) Nach Schiff (Ann. d. Chem. **113**, 189) ist d = 1.764, nach Perkin (Journ. Chem. Soc. **51**, 366) d = 1.759, nach Liebisch (Ann. d. Chem. **286**, 140), sowie nach Kohlrausch und Hallwachs (Ann. d. Phys. N. F. **53**, 38) ebenfalls d = 1.759.

XXI. *l*-Weinsäure.

Fp. 170°. M = 150. d = 1.754, demnach $V_m = 85.52$.
K = 0.097. Löslichkeit: wie bei XX.

Für die wasserfreie Traubensäure giebt Liebisch d = 1.788, während nach Perkin (l. c.) d = 1.778; demnach $V_m = \frac{150}{1.783} = 84.13$.

XXII. Mesoweinsäure, $COOH.CH(OH).CH(OH).COOH + H_2O$.

Fp. 140°. M = 168. d = 1.666, demnach $V_m = 100.8$.
K = 0.060. Löslichkeit: löslicher als XIX.

Wollen wir nunmehr die aufgeführten Beispiele auf die eingangs dargestellten Kriterien hinsichtlich der Racemie durchmustern. Wie verhält sich der Schmelzpunkt? Wir finden unschwer, dass während bei der inactiven Aepfelsäure die Forderung des höheren Schmelzpunktes noch zutrifft, bei den aus der *l*-Aepfelsäure gewonnenen Halogenverbindungen, d. h. bei der Chlor- und Brombernsteinsäure das Verhältniss sich gerade umgekehrt: Hier schmelzen die activen Formen bedeutend höher; in gleicher Weise abweichend verhalten sich: die Mandelsäure und die Glutaminsäure, bei welchen ebenfalls die inactive Form den niedrigeren Schmelzpunkt besitzt. Dagegen entsprechen die Camphersäure, sowie die Isocamphersäure der bei der Traubensäure constatirten Regelmässigkeit. Die gleichen Abweichungen von der Traubensäureracemie beziehen sich auf die Löslichkeit: bald ist es die active, bald wiederum die inactive Form, welcher die geringere Löslichkeit zukommt. Dagegen besteht zwischen der Löslichkeit und dem Schmelzpunkt eine bemerkenswerthe Beziehung: in jeder Säuregruppe finden wir stets für die Form mit dem höheren Schmelzpunkt auch die geringere Löslichkeit, wobei es irrelevant ist, ob diese Form die active oder inactive ist. Letztere Beziehung, dass in der Gruppe der optischen Isomerie dem höher schmelzenden Isomeren stets die geringere Löslichkeit zukommt, scheint ganz allgemein zu gelten. Ich möchte noch an einige bekanntere Beispiele dieser Art erinnern:

Isopropylphenylglycolsäure	Active Formen Fp. 153—154° 100 Th. Alkohol enthalten 47.3 Th. Säure	Inactive Form Fp. 156—157° 100 Th. Alkohol enthalten 21.6 Th. Säure
Leucin	Fp. 170°; 1 Th. in 41 Th. H_2O	Fp. 270°; 1 Th. in 102 Th. H_2O
Diacetylwein-(Trauben)-säuredimethylester . (auch der Diäthylester u. a.)	Fp. 103°	Fp. 86° (leichter löslich als d. active Form)
Inosit	Fp. 247° 1 Th. in ca. 2 Th. H_2O	Fp. 253°; 1 Th. in 22 Th. H_2O

Ich will nicht unterlassen, zu bemerken, dass die soeben für die optische Isomerie gekennzeichnete Beziehung ja durchweg auch für die geometrisch-isomeren Säurepaare der Maleïn-Fumarsäuregruppe und der ihr analog interpretirten Säuren gilt, sowie dass auf Grund thermodynamischer Ueberlegungen die Regelmässigkeit sich ableiten und praktisch bestätigen lässt, dass bei gleicher Temperatur die Löslichkeit chemisch nahestehender Substanzen um so grösser ist, je niedriger der Schmelzpunkt liegt[1]).

Nach den Eingangs herangezogenen Anschauungen, die unter Zugrundelegung des Verhaltens der Traubensäure-Weinsäure den racemischen Typus präcisiren, sollte der letztere durch einen höheren Schmelzpunkt und auch durch eine geringere Löslichkeit den activen Componenten gegenüber gekennzeichnet sein.

In directem Gegensatz hierzu fanden wir in der Literatur eine sehr umfangreiche Schaar von inactiven (racemischen) Verbindungen, die entweder den gleichen oder einen niedrigeren Schmelzpunkt besitzen als die activen Componenten, diese Beispiele könnten wir noch durch neue oder genauer gemessene Körper vermehren, — dass in all diesen Fällen nur Gemenge vorliegen sollten, erscheint im Hinblick auf die Anzahl weder glaubwürdig noch wahrscheinlich. Die Annahme, dass alle jene Verbindungen nicht wahre racemische Individuen, sondern inactive Gemenge seien, wird gewöhnlich begründet durch den Hinweis, dass nachgewiesenermaassen gerade bei Gemengen der Schmelzpunkt herabgedrückt wird. Bemerkenswerth ist jedoch, dass die Schmelzpunktsangaben derartiger organischer Gemenge meist grössere Intervalle umfassen, während ja die angeführten inactiven Körper glatte Schmelzpunkte besitzen. Tritt im ersteren Fall, z. B. bei Zusatz der *l*-Brombernsteinsäure zur *i*-Brombernsteinsäure, zuerst ein allmähliches Erweichen, dann ein trübes Herunterschmelzen und schliesslich bei höherer Temperatur, als dem Schmelzpunkt der *i*-Säure entspricht, ein Klarschmelzen auf, so beobachtet man im Fall der reinen *i*-Säure ein möglichst enges, nahezu plötzliches Erweichen und Schmelzen. Wenn man die *i*-Säuren als isomorphe Gemische betrachtet, so ist ihr Verhalten nicht ohne Weiteres damit in Einklang zu bringen. Im vorliegenden Fall hätten beide Bestandtheile des Gemenges, d. h. die *d*- und *l*-Säure, denselben Schmelzpunkt, und der Minimalschmelzpunkt desselben würde ungefähr bei einer Mischung aus gleichen Theilen beider Antipoden anzutreffen sein, was mit den Thatsachen übereinstimmt[2]).

---

[1]) Vergl. z. B. Schröder, Zeitschr. phys. Chem. 11, 449; Nernst-Hesse, Siede- und Schmelzpunkt, S. 107; Carnelley and Thomson, Journ. chem. Soc. 63, 782.

[2]) Ueber Schmelzpunkt isomorpher Gemenge vergl. Küster, Zeitschr. phys. Chem. 6, 601; 8, 576; Miolati, ebend. 9, 649.

In Betreff der Löslichkeit solcher Gemenge gilt der Satz, dass für das Sättigungsgleichgewicht das Verhältniss zwischen festem Stoff und Lösung ohne Belang ist und die Lösung einfach in Bezug auf jeden der Bestandtheile sich sättigt[1]). Da die Löslichkeit der optischen Antipoden gleich gross ist, so ist zu erwarten, dass alsdann das inactive Gemenge die doppelte Löslichkeit besitzen wird. Diese Forderung trifft zu: für die *i*-Chlorbernsteinsäure, deren Löslichkeitsverhältniss gegenüber den activen Formen 2 : 1 ist, für die *i*-Mandelsäure mit 1.9 : 1, für die *i*-Glutaminsäure mit 1.7 : 1. Für die nachstehenden Camphersäurederivate[2]) ergeben sich folgende Verhältnisse: für das *i*-Camphersäureanhydrid beträgt das Verhältniss 1.6 : 1, für das *i*-Chlorcamphersäureanhydrid 1.2 : 1, während beim *i*-Bromcamphersäureanhydrid das Verhältniss auf 0.7 : 1 sinkt; trotzdem besitzen alle drei inactiven Anhydride nahezu denselben Schmelzpunkt, wie die zugehörigen activen Componenten, weisen von diesen abweichende Krystallformen auf und repräsentiren wahre racemische Verbindungen[3]).

Hiernach scheint es doch geboten, auf die Schlüsse, die aus den Schmelzpunkts- und Löslichkeitsphänomenen über die racemische Natur sich ziehen lassen, nicht dasjenige ausschlaggebende Gewicht zu legen, welches bisher von vielen Seiten thatsächlich darauf gelegt wurde, andernfalls man sofort in directe Widersprüche mit den Thatsachen geräth.

Wie verhält es sich mit dem andern Kriterium, der Volumverminderung oder Dichtezunahme bei den wahren racemischen Körpern?

Unter den von mir erörterten Säuren zeigen eine Volumcontraction Δ: die *i*-Aepfelsäure ($\Delta = -0.31$), *i*-Camphersäure ($\Delta = -5.7$), *i*-Isocamphersäure ($\Delta = -0.8$), Traubensäure ($\Delta = -1.34$).

Dagegen tritt eine Volumvergrösserung auf bei den folgenden Säuren:

i-Chlorbernsteinsäure ($\Delta = +0.43$), *i*-Brombernsteinsäure ($\Delta = +0.91$), *i*-Mandelsäure ($\Delta = +3.6$), *i*-Glutaminsäure ($\Delta = +1.71$).

Hierbei fällt wiederum eine beachtenswerthe Beziehung zwischen dem Molekularvolumen und dem Schmelzpunkt auf, nämlich je kleiner das Molekularvolumen oder je grösser das specifische Gewicht dieser optischen Isomeren, umso höher liegt ihr Schmelzpunkt; es sind stets dieselben Substanzen, welche bei der Bildung der racemischen Form eine Dilatation und parallel mit ihr eine Schmelzpunktabnahme und Löslichkeitszunahme erkennen lassen. Wenn wir in allen diesen festen Stoffen einfache Gemische vor uns

[1]) Ostwald, Stöchiometrie, 1076. [2]) Aschan, l. c. 186, 188.
[3]) Aschan, l. c. S. 190, 206, 220.

hätten, was thatsächlich für die racemischen Stoffe in Lösung zutrifft[1]), so wäre zu erwarten, dass analog den gelösten, auch die specifischen Gewichte dieser mechanisch festen Gemenge gleich denjenigen der festen Componenten wären; ist dieses nicht der Fall, so müssen wir annehmen, dass den veränderten Dichten auch neu gewordene Verbindungen entsprechen, d. h. dass im Fall einer Volumänderung, sei es eine Contraction oder Dilatation, die krystallinische inactive Form eine wahre racemische Verbindung und kein Gemenge repräsentirt. Dieses Postulat erscheint noch berechtigter, wenn wir die Dichten isomorpher Gemische ins Auge fassen; stellen sich doch bei diesen die Dichten als additive Eigenschaften dar; da nun nach den obigen Messungen die *d*- und *l*-Stereomeren die gleichen specifischen Gewichte besitzen, so sollten einfachen Gemengen derselben auch dieselben Dichten zukommen, — wir haben aber gesehen, dass bei allen untersuchten inactiven Formen Abweichungen zu notiren sind.

Am einfachsten gestalten sich die Beziehungen und Ergebnisse der elektrischen Leitfähigkeit: in jeder Säuregruppe hat sowohl die inactive (racemische) Form, als auch die activen Componenten dieselbe Affinitätsconstante K; hieraus darf gefolgert werden, dass sämmtliche inactiven Elektrolyte in wässriger Lösung in die optischen Antipoden zerfallen sind, eine Folgerung, die mit den eben citirten kryoskopischen und volumchemischen Ergebnissen im Einklang steht und die an der *i*-Aepfelsäure und Traubensäure schon von Ostwald[2]) elektrolytisch nachgewiesen worden ist. Behufs Entscheidung der Racemie lässt sich daher diese Methode nicht utilisiren, wohl aber ist sie überaus zweckdienlich zur Constatirung der vollkommenen Reinheit des optischen und inactiven Materials; so z. B. habe ich mich wiederholt überzeugt, dass *d*-Camphersäure mit dem Schmelzpunkt 184 bis 185°, *i*-Aepfelsäure u. a., die nach chemischer Methode als »rein« zu bezeichnen waren, erst nach wiederholter weiterer Fractionirung die constanten K-Werthe ergaben.

Zum Schluss wollen wir noch die Krystallform als etwaiges Kriterium der Racemie discutiren. Auch hier wollen wir die sogenannten »Ausnahmen« speciell ins Auge fassen, also inactive Stoffe mit dem gleichen oder niedrigeren Schmelzpunkt als die activen Stereomeren. Ich lenke die Aufmerksamkeit auf folgende Körper:

---

[1]) Vergl. Marchlewski, diese Ber. **25**, 1561 f.; Perkin, Journ. Chem. Soc. **51**, 364; Frankland, ebend. **69**, 128; Wallach, Ann. d. Chemie, **286**, 139; Raoult, Z. physik. Chem. **1**, 186. Nach meinen Messungen haben auch die *i*-Brom- und *i*-Chlorbernsteinsäureester dieselbe Dichte wie die activen Componenten.

[2]) Retgers, Zeitschr. f. phys. Chem. 3, 552, Küster, ebend. 8, 600.

i-Sobrerol, Fp. 130.5 bis 131°, rhombisch; active Sobrerole: Fp. 150°, monoklin-hemimorph[1]);

i-Carvontribromid: Fp. 74 bis 76°, monoklin; active: Fp. 88 bis 89°, rhombisch-hemiëdrisch[2]);

i-Carvontetrabromid: Fp. 107 bis 109°, monoklin; active: Fp. 120 bis 122°, rhombisch-hemiëdrisch[2]);

i-Camphersulfosäureamid: Fp. 122° resp. 132°, monoklin; active: Fp. 137.5°, tetragonal[3]);

i-Camphersäureanhydrid: Fp. 221°, monoklin; active: Fp. 220 bis 221°, rhombisch[4]);

i-Bromcamphersäureanhydrid: Fp. 216°, rhombisch; active: Fp. 216° rhombisch, deutlich verschieden von der *i*-Säure[4]).

Desgleichen verweise ich auf die oben von mir studirten Säuren: *i*-Mandelsäure, *i*-Glutaminsäure, *i*-Chlor- und Brombernsteinsäure.

Hiernach erkennen wir unschwer, dass alle diese Stoffe in krystallographisch verschiedenen Formen auftreten, krystallograpisch neue und selbstständige Individuen darstellen, trotzdem sie nicht den Schmelzpunktgesetzen der Racemie gehorchen und demnach oft für Gemenge angesehen werden. Nach meinem Dafürhalten ist die verschiedene Krystallform der inactiven Körper ein sicheres Kriterium wahrer Racemie, unbekümmert um den Schmelzpunkt und die Löslichkeit.

Ich halte jedoch für geboten, darauf hinzuweisen, dass unter Umständen auch dieses Merkmal versagen kann. Das Hydrochlor-Limonen-Nitrolanilid, Fp. 135 bis 136°, krystallisirt asymmetrisch, das Hydrochlor-Dipenten-Nitrolanilid, Fp. 140 bis 141°, jedoch ebenfalls, und zwar stimmen beide Krystalle im Habitus und in den Winkeln nahezu überein[5]); die *i*-Pyroglutaminsäure (Fp. 182 bis 183°) krystallisirt monoklin-hemimorph[6]), während die *l*-Pyroglutaminsäure (Fp. 160 bis 161°) rhombische Krystalle bildet[7]); an der rechtsdrehenden, linksdrehenden und inactiven Urimidobernsteinsäure konnte krystallographisch kein Unterschied nachgewiesen werden[8]); die *l*-Asparaginsäure krystallisirt schlechter als *d*-Asparaginsäure[8]); nicht identisch, sondern isomorph sind die Krystalle des *d*- und *l*-β-Asparagins[9]). —

Die Folgerungen, welche sich aus obigen Darlegungen ableiten lassen, sollen nun folgenderart präcisirt werden:

1. Die Hemiëdrie ist nur eine häufige Begleiterscheinung aber keine nothwendige und ständige Aeusserung der optischen Activität gelöster Substanzen.

---

[1]) Z. f. Kryst. **20**, 321. [2]) Ann. d. Chem. **286**, 141 f.

[3]) Journ. Chem. Soc. **63**, 569, 572. [4]) Aschan, l. c. S. 184, 189, 204 ff.

[5]) Z. f. Kryst. **18**, 307. [6]) Gazz. chim. **19**, 101.

[7]) Gazz. chim. **22**, II, 107. [8]) Z. f. Kryst. **20**, 621, 619.

[9]) Z. Kryst. **20**, 618; s. auch **13**, 305; auch der Geschmack und die Dichte beider Asparagine sind verschieden: Gazz. chim. **18**, 477.

2. Die Affinitätsconstanten K, sowohl der Rechts- und Linksform, als auch der aus diesen zusammengesetzten inactiven sind gleich gross.

3. Die Rechts- u. Linksform haben dieselbe Dichte und Löslichkeit, sowie den gleichen Schmelzpunkt,

4. dagegen hat die inactive, racemische Form bald einen höheren oder den gleichen oder einen niedrigeren Schmelzpunkt als die activen Componenten; hierbei entspricht

5. der höher schmelzenden (activen oder inactiven) Form die geringere Löslichkeit und das geringere Molekularvolumen.

6. Als wahre racemische Verbindung kann jede inactive (aus der *d*- und *l*-Form bestehende) Substanz betrachtet werden, sobald sie eine von den activen Componenten verschiedene Krystallform aufweist und eine verschiedene Dichte besitzt, parallel damit kommt ihr gewöhnlich auch ein verschiedener Schmelzpunkt und eine andere Löslichkeit zu[1]).

Riga, Polytechnicum, 6. Juni 1896.

---

303. W. P. Jorissen: Ueber den Vorgang bei Sauerstoffaufnahme durch Triäthylphosphin.

[Mitgetheilt in der Sitzung von J. H. van't Hoff.]

Im Anschluss an die Untersuchungen von Ewan[2]) und van't Hoff[2]) über den Vorgang bei langsamer Oxydation habe ich mich, auf Anregung des letztgenannten Forschers, bemüht die Frage zu erledigen nach dem Verhältniss zwischen aufgenommenem und angeregtem Sauerstoff bei Oxydation von Triäthylphosphin.

Bekanntlich wurde neulich[3]) die entsprechende Frage beim Phosphor in Angriff genommen, aber die Verwicklung, welche sich da bei der Sauerstoffaufnahme durch Bildung verschiedenartiger Oxydationsproducte zeigt, macht das genannte Element in dieser Hinsicht als Versuchsobject weniger geeignet.

Um diesbezüglich jedoch beim Triäthylphosphin zunächst auf vollkommen sicherer Basis zu stehen, wurde zunächst der Vorgang bei einfacher Oxydation einer Controlle unterzogen.

---

[1]) Das mir soeben zugekommene 9. Heft der Berichte enthält eine bemerkenswerthe Mittheilung von Traube über die Racemie, welche ich leider nicht mehr berücksichtigen konnte.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chem. **16**, 315. [3]) l. c. **16**, 411.

I. Aufgenommene Sauerstoffmenge bei langsamer Oxydation von Triäthylphosphin.

Angeblich wird bei langsamer Oxydation nach Gleichung:

$$P(C_2H_5)_3 + O = OP(C_2H_5)_3$$

aus Triäthylphosphin einfaches Oxyd gebildet. Factisch stellte sich jedoch heraus, dass dies nur unter bestimmten Umständen und zwar bei Anwesenheit von Wasser der Fall ist.

In einer ersten Versuchsreihe wurde das Phosphin in kleinen Glaskugeln in lufthaltige Kolben gebracht, diese ausgezogen und nach Bestimmung von Druck und Temperatur zugeschmolzen. Nach Zertrümmerung der Kugel und Abschluss der eingetretenen Oxydation wurde die Spitze des Kolbens unter Wasser abgebrochen, ebenfalls bei Aufnahme von Temperatur und Druck, und dann durch Wägung des eingedrungenen Wassers die Sauerstoffaufnahme bestimmt. Das Resultat war:

	$P(C_2H_5)_3$ in mg	Sauerstoff aufgenommen	Theorie
I.	176.5	33	23.8
II.	154	28.7	20.9
III.	157	28.5	21.3
IV.	356.8	77.9	48.4.

In einer zweiten Versuchsreihe wurde durch Druckabnahme die aufgenommene Sauerstoffmenge mit gleichem Ergebnisse ermittelt. Die Menge übersteigt bedeutend diejenige, welche die Theorie verlangt:

V.	117	19.7	15.8
VI.	153	26.1	20.7
VII.	147	25.3	19.9
VIII.	136	17.43	18.4.

Auch beim Arbeiten in verdünnter Luft (120 mm. Druck) wurde Entsprechendes erhalten:

IX.	127.8	23.3	17.3

während schliesslich bei Bestimmung des Sauerstoffs durch directe Gewichtszunahme des Phosphins bei der Oxydation sich dasselbe herausstellte:

X.	2698.8	556	366.

Entsprechend diesem Mehrbefund zeigte sich auch, dass nicht einfaches Oxyd entsteht, sondern dass nebenbei ein geringer Theil sich unter weiterer Sauerstoffaufnahme in Ester der Phosphinsäuren umgewandelt hatte, wie durch die theilweise Verseifbarkeit des Oxydationsproducts mit Baryt und begleitende Bildung von Aethylalkohol nachgewiesen wurde.

Ganz anders gestaltete sich die Sache, als Wasser zugegen war. Indem nach der ersten Methode, Messung des verschwundenen Sauer-

stoffs durch Wägung des eingedrungenen Wassers, gearbeitet wurde, stellte sich sofort das von der obigen Gleichung verlangte Ergebniss heraus:

$P(C_2H_5)_3$ in mg	Sauerstoff aufgenommen	Theorie
302.6	40	41
101	13	13.7.

II. Activirte Sauerstoffmenge bei langsamer Oxydation von Triäthylphosphin.

Da schon Hofmann erwähnte, dass Aethylphosphin Kork bleicht wie Chlor und sich neuerdings herausstellte, dass auch Triäthylphosphin Indigblau entfärbt, dass also diese Verbindungen bei ihrer Oxydation Sauerstoff activiren, galt es jetzt die Frage nach der Menge des Sauerstoffs, welche diesem Einfluss unterliegt, zu beantworten.

Als geeignete Methode ergab sich die oben in erster Linie benutzte, wobei jetzt in die Kolben neben Phosphin und Wasser auch indigschwefelsaures Natron im Ueberschuss gegeben wurde. Die Wägung des nach Abschluss der Oxydation eingesaugten Wassers ergab nun die Gesammtmenge an Sauerstoff, der zur Oxydation des Phosphins und, dadurch activirt, zur Oxydation des Indigderivats gedient hatte. Das Resultat war folgendes:

I. 398.5 mg $P(C_2H_5)_3$ mit $2^1/_2$ g indigsulfonsaurem Natron und 2 ccm Wasser nahmen 109.5 mg Sauerstoff auf; während $P(C_2H_5)_3$ unter diesen Umständen 54 mg braucht;

II. 131.5 mg $P(C_2H_5)_3$ mit 2 g indigschwefelsaurem Natron und 50 ccm Wasser nahmen 35.3 mg Sauerstoff auf; während $P(C_2H_5)_3$ unter diesen Umständen 17.8 mg braucht.

Ganz scharf wird also genau ein der von Phosphin aufgenommenen Menge entsprechender Sauerstoffbetrag zur Oxydation des Indigsalzes befähigt[1]).

Amsterdam, 22. Juni 1896.

---

[1]) Propion- und Benzaldehyd geben ein völlig entsprechendes Resultat.

304. Hugo Erdmann: Ueber das Vorkommen von Ammoniakstickstoff im Urgestein.

(Eingegangen am 20. Juni.)

Bei Untersuchungen über Argon und Helium, die mich in Gemeinschaft mit dem Director des hiesigen physikalischen Instituts, Prof. Dr. E. Dorn, seit längerer Zeit beschäftigt haben [1]), fiel es uns auf, dass eine Reihe finnischer und skandinavischer Mineralien im Spectroskop, neben mehr oder weniger Helium, sehr deutlich die Banden des Stickstoffs erkennen liess, wenn wir das gepulverte Mineral mit Kaliumdichromat gemengt im Vacuum erhitzten und das entwickelte Gas im Plückerrohr untersuchten. Da auf absolut dichten Schluss unserer Apparate ganz besondere Sorgfalt verwandt worden war, so konnten die beobachteten Stickstoffmengen nicht der Atmosphäre entstammen.

Besonders auffallend war diese Erscheinung bei zwei neu entdeckten finnischen Mineralien, welche ich im October 1895 von meinem Freunde, Prof. Dr. Edward Hjelt, aus Helsingfors zugesandt erhielt und damals sofort in frischem Zustande untersuchte. Beide Mineralien treten in der Gegend des Ladogasees in ziemlicher Menge auf; sie finden sich dort in Pegmatitgängen, die, aus der Tiefe aufsteigend, in der Nähe der gegenwärtigen Erdoberfläche münden und von den dort einheimischen Bauern aufgeschlossen worden sind, um dies granitische Gestein in primitiver Weise auszubeuten. Das Begehren der Schürfenden geht nur nach Feldspath und Quarz, welche sie herausklauben; die Nebenmineralien, die uns hier interessiren, lassen sie zurück.

Das in dichten Massen abfallende Nebenmineral ist dem Polykras nahe verwandt. Es ist leberbraun, sehr spröde und leicht zu pulvern; nach den Untersuchungen von Hrn. Dr. Ramsay in Helsingfors soll es 9 pCt. Uranoxyde neben Niobsäure, Titansäure u. a. m. enthalten und 11 pCt. Glühverlust geben. Da Ramsay das Mineral genauer beschreiben wird, beschränke ich mich, was den allgemeinen Habitus anbetrifft, auf die Bemerkung, dass das Mineral sich auffallend stark wasserhaltig erwies und nur sehr wenig Kohlensäure enthält. Von den seltenen Erden, die sich darin vorfinden, überwiegen die sauren Bestandtheile über die basischen. (Gefunden nur 3.86 pCt. Oxalatbasen).

Daneben kommt ein Mineral vor, welches dem Euxenit ungemein ähnlich ist: der muschelige Bruch, der metallische Glasglanz, die braunschwarze Farbe deuten diese Verwandtschaft bereits an. Die Härte fand ich ungefähr gleich derjenigen des Feldspaths (Härtescala

[1]) Vergl. Dorn und Erdmann, Ueber das von Berthelot beschriebene Fluorescenzspectrum des Argons, Ann. d. Chem. 287, 230.

6: Härte des Euxenits = 6.5). Das Mineral zeigt augenscheinlich xenomorphe Formen; es füllt Gänge von häufig nahezu quadratischem Querschnitt und zeigt hier und da eine Andeutung von Querstreifen, welche man als Jahresringe auffassen könnte. Dieser Euxenit ist viel ärmer an Wasser als das oben beschriebene polykrasartige Mineral und viel reicher an basischen Bestandtheilen (gefunden 17.74 pCt. Oxalaterden vom durchschnittlichen Aequivalentgewicht 42.6), aus denen ich neben den Ceriterden eine erhebliche Menge von Thorerde (4.49 pCt.) isolirt habe. Von den sauren Bestandtheilen sei erwähnt, dass dieser Euxenit etwas Schwefelwasserstoff und wahrscheinlich auch neben anderen seltenen Säuren Germaniumsäure enthält[1]).

Während nun das euxenitartige Mineral von Ladoga bei der spectroskopischen Untersuchung neben den gelben und grünen Heliumlinien die Stickstofflinien nur in mässiger Helligkeit zeigte, gab der finnische Polykras, welcher kein Helium enthält, ein so helles und klares Stickstoffspectrum, dass dieses Mineral den Stickstoff unbedingt in wägbaren Mengen enthalten musste.

In welcher Form diese Stickstoffmengen in dem Polykras gebunden sind, wurde klar, als ich eine Probe des gepulverten Minerals mit Natronlauge erwärmte: es entwich Ammoniak in einer durch Reagenspapier und Nase leicht erkennbaren Menge.

Zur quantitativen Bestimmung des Ammoniaks in diesem Polykras und in ähnlichen Mineralien wurde das im Achatmörser gepulverte[2]) Mineral (2—5 g) mit reichlich dem gleichen Gewicht Aetznatron ex metallo in ein kleines Rundkölbchen gebracht, mit 2—3 ccm Wasser übergossen und unter Vorlage von 2 ccm verdünnter Salzsäure 10 Minuten lang auf kleinem Flämmchen destillirt. Der Inhalt des als Vorlage dienenden U-Röhrchens wurde mit 0.2—0.4 ccm 10proc. Platinchloridlösung auf dem Wasserbade zur Trockne ver-

[1]) G. Krüss (diese Berichte **21**, 131) will das Germanium aus skandinavischem Euxenit isolirt haben. Die Richtigkeit dieser Angabe vorausgesetzt, würde demnach das Vorkommen von Germanium auch in dem finnischen Euxenit nichts Ueberraschendes haben. Gleichwohl halte ich es für nothwendig, obige Angabe nur als Vermuthung aufzustellen, da ein sicherer Weg zur analytischen Behandlung des Germaniums bis jetzt fehlt. Nach Krüss ist das Germanium in den unlöslichen Extractionsrückständen des Euxenits zu finden. In meinen Rückständen — ich habe in bekannter Weise mehrmals mit Eiswasser extrahirt — ist aber, wenn überhaupt, nur sehr wenig Germanium enthalten. Der Körper, den ich für Germanium halte, geht mit in Lösung und begleitet die Thorerde (isolirt aus 169 g Ladogaeuxenit 0.1292 g GeO_2, entspr. 00.76 pCt.).

[2]) Von einer langwierigen Vorbereitung (Beuteln u. dgl.) wurde abgesehen, um die Gefahr einer Aenderung des Ammoniakgehaltes durch Einwirkung der Laboratoriumsluft auszuschliessen.

dampft, der Rückstand mit Alkoholäther ausgezogen und auf aschenfreiem Filterchen gesammelt. Der Filterinhalt wurde jedesmal unter dem Mikroskop untersucht, wobei ohne Ausnahme die charakteristischen regulären Formen des Platinsalmiaks deutlich hervortraten. Das beim Veraschen hinterbleibende Platin wurde gewogen. Blankoversuche zeigten die Reinheit der Materialien.

1.8012 g Polykras gaben 0.0079 Pt, entspr. 0.028 pCt. N.

Die Annahme, dass dieser Ammoniakgehalt des Polykras ein secundärer ist, so zwar, dass die sauren Bestandtheile des Minerals an der Erdoberfläche Ammoniak aus der Luft aufgenommen hätten, ist an sich äusserst unwahrscheinlich. Wäre dies der Fall, so hätte man auch annehmen müssen, dass das Mineral beim längeren Liegen in meiner Sammlung, die vor der Einwirkung der ammoniakhaltigen Laboratoriumsluft nicht völlig geschützt werden kann, an Stickstoffgehalt zunehmen müsste. Gerade das Gegentheil ist aber der Fall gewesen: bei halbjährigem Lagern hat der Polykras den grössten Theil seines Ammoniakstickstoffs verloren, wie folgende Ende Mai 1896 ausgeführte Analysen beweisen:

2.5721 g Polykras gaben 0.0008 Pt entspr. 0.004 pCt. N.
2.1648 g » » 0.0005 Pt » 0.003 » N.

Wenn man annimmt, dass der Stickstoff in Form eines Metallnitrides (analog dem Magnesiumnitrid, Titannitrid u. A. m.) in dem Mineral vorhanden war, so erscheint es erklärlich, dass der Stickstoff durch die vielen feinen Risse, die das Mineral aufweist, während des Lagerns an der feuchten Luft in Form von Ammoniak entwichen ist. Der Euxenit von Ladoga, der ein viel dichteres Gefüge besitzt, scheint seinen — nach der im October 1895 vorgenommenen Spectralanalyse von vornherein kleineren — Stickstoffgehalt besser conservirt zu haben:

2.1433 g Euxenit von Ladoga gaben 0.0008 Pt, entspr. 0.005 pCt. N.

Die weitere Untersuchung hat ergeben, dass das Vorkommen von Ammoniakstickstoff im nordischen Urgestein eine ganz verbreitete Erscheinung ist. Hrn. L. Schmelck in Christiania verdanke ich eine Sammlung von theilweise sehr schön krystallisirten skandinavischen Mineralien, welche seltene Erden, und als deren Begleiter, wie unsere spectroskopischen Untersuchungen ergaben, mehr oder weniger häufig Helium, fast regelmässig aber Stickstoff enthielten.

Einige Belege seien hier wiedergegeben:

Columbit von Moss:
3.8671 g gaben 0.0020 Pt entspr. 0.007 pCt. N.
Yttrotitanit von Arendal:
1.8142 g gaben 0.0023 Pt entspr. 0.018 pCt. N.
Orthit von Arendal:
1.1465 g gaben 0.0011 Pt entspr. 0.014 pCt. N.
3.4866 g (anscheinend weniger fein gepulvert) gaben 0.0016 Pt entspr. 0.007 pCt. N.

Ytterspath von Hitteroe:
4.0515 g gaben 0.0018 Pt entspr. 0.006 pCt. N.

Euxenit von Arendal:
4.1722 g gaben 0.0007 Pt entspr. 0.002 pCt. N.

Fergusonit von Arendal:
6.7182 g gaben 0.0022 Pt entspr. 0.005 pCt. N.

Gadolinit von Hitteroe:
9.0876 g gaben 0.0014 Pt entspr. 0.002 pCt. N.

Aeschynit von Hitteroe:
2.5293 g gaben 0.0009 Pt entspr. 0.004 pCt. N.

Samarskit
unbekannter Herkunft (bezogen von der Firma Krantz in Bonn):
2.3348 g gaben 0.0007 Pt, entspr. 0.004 pCt. N.

Nach den mit dem Polykras von Ladoga gemachten Erfahrungen können alle diese Zahlen nur als Minimalwerthe angesehen werden und es wäre sehr wünschenswerth, dass diese Bestimmungen mit ganz frischem Material möglichst an Ort und Stelle wiederholt würden.

Ein Monazit von Moss gab bei der spectroskopischen Untersuchung sehr wenig Gas; da die qualitative Probe überdies kein Ammoniak erkennen liess, wurde hier auf eine quantitative Bestimmung verzichtet. Dass indessen auch die Monazite die beiden inerten Gase binden können, zeigt die Untersuchung eines gewöhnlichen, weissen brasilianischen Monazitsandes, der neben einem deutlichen Heliumspectrum Stickstoff zeigte:

4.2154 g gaben 0.0013 Pt entspr. 0.004 pCt. N.

Auf Grund dieser Erfahrungen sind mir die Folgerungen wenig wahrscheinlich, welche jüngst W. A. Tilden[1]) aus einigen Versuchen über das Verhalten von Mineralien gegen heliumhaltige Gase unter Druck gezogen hat. Aus dem Umstande, dass einige seltene Mineralien bei höherem Druck Helium absorbiren, will Hr. Tilden folgern, dass in den natürlichen Heliummineralien dieses Edelgas nur »occludirt« sei. Dieser Schluss hat für mich nichts Ueberzeugendes. Meine Untersuchungen beweisen, dass der das Helium begleitende Stickstoff in Form einer Verbindung in den nordischen Mineralien vorkommt und ich schliesse daraus, dass auch das Helium hier chemisch gebunden ist. Beide Gase werden leicht abgegeben, indem ihre Verbindungen zerfallen.

Welches Element in diesen an seltenen Stoffen so reichen Mineralien bindet aber diese Gase? Das Verhalten der Euxenite und Monazite brachte mich eine Zeit lang auf die Vermuthung, dass dem Thorium diese Eigenschaft zukäme. Thorit aus der Grube von

[1]) Proc. Roy. Soc. 1896, 59, 218.

Smith und Thommesen in Arendal (mit rund 50 pCt. ThO_2) gab aber bei der spectroskopischen Prüfung gar keine Gase (minimale Spuren von Kohlenstoff und Wasserstoff). Ich muss daher diese Frage noch offen lassen.

Ammoniakstickstoff ist bisher in Mineralien nur sehr selten aufgefunden worden. Das bekannteste ammoniakhaltige Mineral ist der Carnallit, aus dem das Ammoniak in grösseren Massen gewonnen werden kann, wenn man ihn auf Rubidiumverbindungen verarbeitet[1]). Ausserdem fand Friedel[2]) in Gemeinschaft mit Pisani Ammoniak im Apophyllit (0.033 bis 0.51 pCt. NH_3); diesen Befund hat O. Lüdecke[3]) am Apophyllit von Harzburg und Andreasberg bestätigt.

Ein natürlicher weisser Carnallit von Neu-Stassfurt ergab, in oben beschriebener Weise analysirt, folgendes Resultat:

2.7854 g gaben 0.0035 Pt, entspr. 0.018 pCt. N.

Der in dem Fabrikbetrieb entstehende künstliche Carnallit enthält natürlich[4]) viel mehr Stickstoff:

2.5551 g gaben 0.0110 Pt, entspr. 0.062 pCt. N.

Im natürlichen rothen Carnallit von Neu-Stassfurt wurde dagegen weniger Ammoniak gefunden:

2.7000 g gaben 0.0018 Pt, entspr. 0.010 pCt. N.

Dieser Carnallit ist durch Eisenoxyd roth gefärbt; auch kommen darin merkwürdigerweise Occlusionen von stickstoffhaltigem Wasserstoffgas vor, das sich unter starkem Druck befindet. Vielleicht sind diese Producte durch Zersetzung von Eisenammoniumchlorür entstanden.[5])

Meine Carnallitanalysen haben einen höheren Stickstoffgehalt ergeben, als die mit anderen Proben im Jahre 1889 ausgeführten von Diehl[6]), der im natürlichen Carnallit nur 0.002 bis 0.001 pCt. N fand.

Die Quelle für das Ammoniak im Carnallit ist natürlich eine untergegangene Meeresfauna. Ganz anders verhält es sich mit dem Ammoniakstickstoff der nordischen Urgesteine, den wir nach Bildung und Lagerung dieser Gesteine als Urstickstoff ansprechen müssen.

---

[1]) H. Erdmann, Die Salze des Rubidiums und ihre Bedeutung für die Pharmacie, Archiv f. Pharm. 1894, **232**, 5.

[2]) Bull. soc. franç. de mineralogie 1894, 142.

[3]) Privatmittheilung. [4]) Vgl. Arch. Pharm. 1894, **232**, 5.

[5]) Vgl. H. Precht, Ueber die Bildung des Wasserstoffs in den Stassfurter Kalibergwerken, diese Berichte **13**, 2326. Die dort gegebenen Gleichungen wären demnach etwa durch folgende zu ersetzen:

$$2\,(NH_4)FeCl_3 = 2\,FeCl_3 + N_2 + 4\,H_2;$$

$$2\,FeCl_3 + 3\,Mg(OH)_2 = 2\,Fe(OH)_3 + 3\,MgCl_2.$$

[6]) Chem.-Ztg. 1889, **13**, 64.

Dieser Stickstoff wird von grösster Bedeutung für die Entstehung der Pflanzenwelt gewesen sein. Jetzt nährt sich fast die ganze Flora von thierischem Stickstoff, der in gebundenem Zustande den bekannten Kreisprocess immer wieder durchmacht; aber wie hat die Pflanze sich den gebundenen Stickstoff verschafft, ehe es eine stickstoffreiche Thierwelt gab? Die merkwürdigen Symbiosen, welche die Leguminosen befähigen, Luftstickstoff zu assimiliren, sind doch augenscheinlich complicirte Anpassungserscheinungen, die nicht bis in die Anfänge des Pflanzenlebens überhaupt zurückreichen dürften. Für diese Anfänge des Pflanzenlebens kann es nicht gleichgiltig gewesen sein, dass es — anscheinend besonders reichlich im Norden, wo zuerst die Temperaturbedingungen dem Pflanzenwachsthum genügen konnten — Gesteine gab, welche bei der Einwirkung der Atmosphärilien leicht Ammoniakstickstoff abspalten. Auch gegenwärtig werden die Landwirthe gut thun, mit der Thatsache zu rechnen, dass es einen mineralischen Stickstoff giebt, der bei dem Verwittern des Urgesteins ohne Weiteres von allen Pflanzen assimilirt werden kann.

Die in dieser Untersuchung mitgetheilten spectralanalytischen Bestimmungen wurden im physikalischen Institut, die gewichtsanalytischen Bestimmungen im chemischen Institut der Universität ausgeführt.

Halle a/S., 20. Juni 1896.

305. J. Traube: Ueber die Tautomerie der Acetessigester.

(Eingegangen am 23. Juni.)

Das Studium der Tautomerieerscheinungen ist in neuester Zeit vielfach gefördert worden, namentlich aber dadurch, dass es W. Wislicenus[1]), Claisen und Guthzeit gelungen ist, in einigen Fällen diejenigen beider Isomeren darzustellen, deren Existenz möglich erschien.

Damit konnte die bekannte Hypothese von Laar, mit welcher auch das von Brühl und Perkin sen. geförderte Studium der physikalischen Eigenschaften wenig in Einklang stand, als widerlegt gelten.

Dank der Freundlichkeit des Hrn. W. Wislicenus habe ich wiederholt dessen interessante Körper, die beiden Formylphenylessigester, behufs molekularvolumetrischer Bestimmungen in Händen gehabt.

Wislicenus giebt jenen beiden Stoffen die Formeln:

$CH(OH):C(C_6H_5).COOC_2H_5$ und $CHO.CH(C_6H_5).COOC_2H_5$.

[1]) W. Wislicenus, Ann. d. Chem. **291**, 147 (1896).

Der erstere Ester, der α- oder Enolester ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, und giebt mit Eisenchlorid die bekannte, schön tiefviolette Färbung. Der zweite Ester, der β- oder Aldoester, ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, und giebt mit Eisenchlorid keine Spur von Färbung. Beim Erwärmen verwandelt sich der feste in den flüssigen Ester, beim Abkühlen wird der flüssige Ester fest.

Sehr bemerkenswerth ist das Verhalten der Ester gegenüber verschiedenen Lösungsmitteln.

Beim Lösen des flüssigen α-Esters in Alkohol änderte sich das spec. Gewicht der Lösung mit der Zeit sehr erheblich[1]), während beim Lösen desselben Esters in Chloroform keine Aenderung des spec. Gewichts nachweisbar war.

Dies war kaum anders zu deuten, als dass durch Alkohol eine theilweise sehr allmählich verlaufende Aldisirung der Enolform[2]) herbeigeführt wurde, während in der Chloroformlösung der reine oder nahezu reine Enolester erhalten bleibt.

Mit diesen meinen Beobachtungen in Einklang standen entsprechende refractrometrische Beobachtungen von Brühl[3]), vor allem auch die colorimetrischen Untersuchungen von Wislicenus[4]). Letzterer fand mit Hülfe der Eisenchloridreaction, dass unter gleichen Umständen die Färbungsintensität am geringsten war in methylalkoholischer sodann äthylalkoholischer, am stärksten in Chloroform- und Benzollösung. Auf Methyl- und Aethylalkohol folgte Aether, Schwefelkohlenstoff, Methylal, Aceton, alsdann Chloroform und Benzol.

Die Alkohole begünstigen daher die Aldoform, Chloroform und Benzol insbesondere die Enolform.

Wislicenus hält es für sehr wahrscheinlich, dass die Eisenchloridreaction allgemein characteristisch sei für die Enolverbindungen, d. h. für die Hydroxylgruppe.

Da nun der Acetessigester[5]), welchem nach den meisten chemischen und physikalischen Untersuchungen die Formel

---

[1]) So war beispielsweise das Gewicht des mit einer bestimmten Lösung gefüllten Pycnometers kurz nach Herstellung der Lösung = 17.4868 g, 30 Minuten später = 17.4900 g, nach 70 Minuten = 17.4940 g.

[2]) Es liegt hier ein sehr einfacher Fall des chem. Gleichgewichts erster Ordnung vor. Da meines Wissens ausser einem in der Zeitschr. Physik. Chem. 18, 161 (1895) von Küster beschriebenen noch kein derartiger Fall studirt wurde, so erscheint es mir sehr wünschenswerth, vom Standpunkte der Guldberg-Waage'schen Theorie aus, diesen und ähnliche Fälle bei Tautomeren zu studiren. Die allmähliche Umwandlung lässt sich vermuthlich sowohl colorimetrisch wie densimetrisch feststellen. Bei Aufstellung der Gleichungen ist darauf Rücksicht zu nehmen, dass der eine Ester grossentheils associirt ist.

[3]) Brühl, Ann. d. Chem **291**, 224 (1896).

[4]) Wislicenus, ibid. 179 (1896). [5]) Wislicenus, ibid. **291**, 174 (1896).

$CH_3CO.CH_2COOC_2H_5$ zukommt, auch jene Reaction zeige, so schliesst Wislicenus, dass der Acetessigester und ähnliche Verbindungen etwas Enolform beigemengt enthalten könnten. Er zweifelt nicht, dass es durch Verfeinerung der physikalischen Methoden in Zukunft gelingen werde, einen Nachweis nach dieser Richtung zu erbringen, indem auf eine diesbezügliche Arbeit von W. H. Perkin jun.[1]) verwiesen wird.

Mir schien es nun, dass das hier berührte Problem schon jetzt einer Entscheidung zugänglich war; in dieser Annahme bestärkten mich einige specifische Gewichtsbestimmungen des freien und in Wasser gelösten Acetessigesters, welche bereits früher von mir veröffentlicht wurden.

War die Annahme von Wislicenus richtig, so liess sich erwarten, dass die Lösungsmittel hier eine ähnliche Reihenfolge in Bezug auf die Intensität der Eisenfärbung bilden würden, als bei den Formylphenylessigestern.

Dies war in der That der Fall, nur war die Reihenfolge die umgekehrte bei beiden Esterarten.

Je 4 ccm eines Lösungsmittels wurden mit 3 gleich grossen Tropfen Acetessigester, sowie 3 Tropfen ätherischen Eisenchlorids (mittels Tropfglas T-K) versetzt.

Bei dieser Verdünnung wurden die folgenden Färbungen beobachtet:

Stärkste Färbung in Methylalkohol schwarzroth, alsdann folgte Aethylalkohol, Amylalkohol, Wasser, Pyridin, Glycerin mit gleichfalls dunkelrothen Färbungen; es reihte sich an Aceton, Färbung stark hellroth, sodann Methylacetat hellrosa, Aethylacetat, Aethyläther, Paraldehyd, soeben rosa, Methylal, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, farblos.

Der Acetessigester scheint hiernach thatsächlich in 2 Formen zu bestehen; in verdünnten Lösungen der Alkohole würde fast ausschliesslich die Enol-, in Benzol, Chloroform u. s. w. die Ketoform vorhanden sein. Dass bei den Formylphenylessigestern gerade das Umgekehrte der Fall ist, wäre wohl aus der verschieden sauren Natur der Ester zu erklären.

Es ist nun zu beobachten, dass in den enolisirenden Lösungsmitteln die Färbung allmählich zunimmt, ein Beweis, dass die Umwandlung der Ester hier nicht plötzlich eintritt. Ebenso erkennt man, dass ein minimaler Wasserzusatz zu den Alkoholen die Färbung wesentlich intensiver macht, und zwar verhält sich dieselbe Wassermenge bei verschiedenen Lösungsmitteln verschieden. Da die Lösungsmittel und namentlich die ätherische Eisenchloridlösung nicht absolut wasserfrei waren, so könnte namentlich bei den Alkoholen die Färbung durch die Spuren Wasser stark beeinflusst worden sein,

[1]) W. H. Perkin jun., Journ. Chem. Soc. 61, 834 (1892).

— unmöglich wäre es sogar nicht, dass bei — absolutem — Ausschluss des Wassers in den organischen Lösungsmitteln überhaupt keine Färbungen auftreten. Dies müssten weitere Mittheilungen entscheiden; vorläufig handelte es sich für mich nach dieser Richtung nur um allgemein orientirende Versuche, umsomehr, als ich annehmen darf, dass von dem Urheber jener Methode, Hrn. W. Wislicenus, wohl noch eingehendere Untersuchungen dieser Art zu erwarten sind[1]).

Auf eine bemerkenswerthe Thatsache muss aber noch hingewiesen werden.

Wislicenus bemerkt auf S. 179 seiner citirten Abhandlung, dass die Lösungsmittel sich ungefähr nach ihrer dissociirenden Kraft und ihrer Dielektricitätsconstante ordnen, und Brühl[2]) spricht die Vermuthung aus, dass auch die Reihenfolge der Lösungsmittel nach der Grösse des Associationsvermögens erfolge. Ich kann diese Annahme, besonders auch diejenige von Brühl, vollauf bestätigen.

Die Reihenfolge der Lösungsmittel stimmt mit derjenigen der Associationsfactoren im Grossen und Ganzen so sehr überein, dass wir vermuthlich bei quantitativem colorimetrischen Arbeiten zu einer höchst einfachen Methode zur Bestimmung der Molekulargewichte homogener Flüssigkeiten gelangen werden.

So sind nach meinen früheren Mittheilungen am stärksten associirt Wasser[3]) und Methylalkohol, sehr stark associirt Aethylalkohol, Amylalkohol, Pyridin und Glycerin, dann folgt Aceton, Methylacetat, Paraldehyd, Methylal, Aethylacetat, nicht associirt sind Aethyläther, Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff.

Die Reihenfolge ist daher in beiden Fällen fast dieselbe. Es ergiebt sich somit auch eine höchst bemerkenswerthe einfache Beziehung zwischen Ionisations- und Associationsvermögen. Auch sei mit Brühl darauf hingewiesen, dass stark associirende Lösungsmittel die Fähigkeit haben, Elektrolyte zu ionisiren und Complexe zu spalten, nicht associirende Lösungsmittel haben dagegen die Neigung, gelöste Molekeln zu associiren.

Machte schon die Uebereinstimmung im colorimetrischen Verhalten der Formylphenylessigester und des Acetessigesters eine Deutung im

---

[1]) Hr. Wislicenus theilte mir freundlichst in einem Privatschreiben mit, dass auch er schon u. a. vorläufige colorimetrische Versuche mit dem Acetessigester angestellt habe, an der Weiterbearbeitung dieses Gegenstandes aber durch äussere Umstände verhindert worden sei.

[2]) Brühl, Ann. d. Chem. **291**, 225.

[3]) Obwohl die Eisenchloridreaction in rein wässriger Lösung des Acetessigesters wesentlich schwächer ist als in methylalkoholischer, so vermehrt doch ein Tropfen Wasser die Intensität der letzteren sehr erheblich; hieraus scheint zu folgen, dass Wasser keine geringere enolisirende Kraft hat als der Methylalkohol.

Sinne der Hypothese von Perkin und Wislicenus sehr wahrscheinlich, so waren doch weitere Beweise erwünscht.

Die folgende Tabelle enthält die specifischen Gewichte und molekularen Lösungsvolumina bezw. Molekularvolumina des Acetessigesters und einer Anzahl Lösungen in verschiedenen Lösungsmitteln.

Lösungsmittel des Acetessigesters	Spec. Gewicht des Lösungsmittels bei $^{20}/_{4}°$	Gewichtsprocente gelöster Substanz	Spec. Gewicht der Lösung bei $^{20}/_{4}°$	Mol. Lösungsvolumen (Molecularvolumen)	Zeit der Beobachtung
Acetessigester als solcher	—	—	1.02443	126.98	15 Min. nach Destillation
	—	—	1.02467	126.95	20 Std. später
in Wasser[1] . . .	0.99914	2.551	1.00160 bei $^{15}/_{4}°$	117.61	nach 10 Min.
		»	1.00161	117.56	nach 20 Std.
in Methylalkohol .	0.79370	19.505	0.83209	125.12	nach 10 Min.
	»	»	0.83236	124.86	nach 24 Std.
I. in Aethylalkohol	0.79139	34.087	0.85906	126.39	nach 10 Min.
»	»	»	0.85963	126.09	nach 1.5 Std.
»	»	»	0.86072	125.53	nach 20 Std.
»	»	»	0.86066	125.56	nach 8 Tagen
II. »	»	23.134	0.83628	126.30	nach 10 Min.
»	»	»	0.83792	124.95	nach 20 Std.
III. »	0.79099	14.764	0.81931	125.95	nach 10 Min.
»	»	»	0.81931	125.95	nach 1 Std.
»	»	»	0.81940	125.83	nach 24 Std.
IV. »	»	18.705	0.82681	126.36	nach 10 Min.
»	»	»	0.82748	125.68	nach 50 Min.
»	»	»	0.82807	125.08	nach 48 Std.
in Pyridin . . .	0.98183	19.457	0.98938	127.29	nach 20 Min.
	»	»	0.98938	127.29	nach 2.5 Std.
in Aceton	0.79295	19.302	0.83070	125.43	nach 10 Min.
	»	»	0.83098	125.16	nach 1 Std.
	»	»	0.83110	125.04	nach 20 Std.
in Essigäther . . .	0.90103	27.105	0.93296	126.08	nach 10 Min.
	»	»	0.93273	126.21	nach 20 Std.
	»	15.920	0.91980	125.86	nach 30 Min.
	»		0.91970	125.96	nach 20 Std.
in Benzol	0.88239	15.855	0.90218	127.02	nach 10 Min.
	»	»	0.90192	127.30	nach 48 Std.
in Chloroform . .	1.48575	10.107	1.42277	125.90	nach 10 Min.
			1.42273	125.93	nach 4 Std.

[1]) Vgl. auch meine früher veröffentlichten Werthe. Ann. d. Chem. **290**, 92.

Das benutzte Acetessigester war von Kahlbaum bezogen und wurde — mit Ausnahme von Versuch III in Aethylalkohol — wiederholt nach Trocknen mit Chlorcalcium destillirt. Sein Molekulargewicht wurde = 130.08 angenommen. Die Fehler in den Werthen der spec. Gewichte können sich höchstens auf einige Einheiten der 5. Decimale erstrecken, sodass die 4. Decimale noch als fehlerfrei anzusehen ist.

Es ergiebt sich hiernach, dass in den meisten Lösungsmitteln das spec. Gew. und Molekularvolumen eine mit der Zeit fortschreitende Aenderung erfährt, welche nur vereinbar scheint mit der Annahme, dass 2 Acetessigester existiren, die zu einem mehr oder weniger schnell eintretenden Gleichgewichtszustand Veranlassung geben.

Wie bei den Formylphenylessigestern, so ist auch hier die allmähliche Aenderung des Volumens ganz ausserordentlich gross in Aethylalkohol, verschwindend in Chloroform. Erheblich sind aber auch die Aenderungen namentlich noch in Methylalkohol und Aceton.

Das Volumen des Hydroxylsauerstoffatoms ist 2.3, dasjenige des Carbonylsauerstoffs 5.5: dementsprechend hat die Enolform das kleinere Volumen.

Eine Verminderung des Molekularvolumens tritt nun ein in Wasser, Methylalkohol, Aethylalkohol, Aceton, eine Vergrösserung in Essigäther und Benzol. Diese Beobachtung harmonirt völlig mit den colorimetrischen Feststellungen und spricht dafür, dass in ersteren Lösungsmitteln mehr Enolester sich bildet als im freien Acetessigester vorhanden ist, während in Benzol und Essigäther eine Anreicherung an Ketoester stattfindet.

In den Alkoholen u. s. w. nimmt die Rothfärbung mit Eisenchlorid allmählich zu, das Volumen dagegen nimmt ab, ein Beweis, dass in der That auch beim Acetessigester die Hydroxylform die Eisenfärbung giebt.

Mit zunehmender Verdünnung nimmt das Molekularvolumen ab; die Verdünnung wirkt daher wenigstens beim Alkohol enolisirend.

Interessant ist der Versuch III bei Alkohol. Hierbei wurde der ungereinigte Acetessigester von Kahlbaum direct verwandt, und man findet, dass hier der Gleichgewichtszustand fast momentan eingetreten ist. Dies ist jedenfalls auf den Umstand zurückzuführen, dass der aus der Fabrik bezogene Ester freie Essigsäure enthält, welche auf den Vorgang in katalytischer Weise beschleunigend einwirkt.

In verdünnten wässrigen Lösungen ist die Association der Moleküle = 0; für den Enolester berechnet sich mit Hülfe meiner früher veröffentlichten Atomvolumina das mol. Lösungsvolumen = 116.1 für den Ketoester = 119.4; gefunden wurde der Werth 117.56. Die wässrige Lösung enthält demnach auch auf Grund dieses und der

früher von mir veröffentlichten Werthe l. c. mehr Enol- als Ketoester.

Für die übrigen Werthe des Molekularvolumens ist die Association zu berücksichtigen, die sowohl für Hydroxylverbindungen wie Ketone erheblich, daher auch für die diese Gruppen enthaltenden Ester grösser als 1 ist. Das Molekularvolumen des nicht associirten Ketoesters würde sich bei $20^0 = 133.2$, des Enolesters $= 128.2$ berechnen. Man erkennt daraus, dass, abgesehen von einem specifischen Einfluss der verschiedenen Lösungsmittel, die Acetessigester zu einem Drittel bis zur Hälfte ihrer Molekülzahl associirt sind. Zu einem ähnlichen Ergebnisse führten auch die Versuche bei den Formylphenylessigestern.

Schliesslich verweise ich noch hinsichtlich meiner molekularvolumetrischen Methode der Molekulargewichtsbestimmung auf die mit Ausnahme des Wassers nur wenig verschiedenen Werthe des Molekularvolumens.

Dies eine Beispiel möge vorläufig meine wiederholte Behauptung rechtfertigen, dass es gleichgültig ist, ob das Molekularvolumen des ungelösten oder des in einem beliebigen organischen Lösungsmittel gelösten Stoffes bestimmt wird. Dies ist besonders wichtig für die Molekulargewichtsbestimmung — fester — Stoffe[1]), die somit nur in Lösung untersucht zu werden brauchen. Der geringe Einfluss des Lösungsmittels ist gegenüber dem grossen Werthe des mol. Covolumens von 25.9 Einheiten bei 15^0 zu vernachlässigen.

Weitere physikalische Eigenschaften des Acetessigesters stehen gleichfalls im Einklang mit den hier entwickelten Ansichten.

So veröffentlichte Brühl[2]) die folgenden Werthe der Molekularrefraction (Lorenz-Lorentzsch-Formel für Acetessigester:

	H_α	Na
Beobachtet	31.89	31.99
Berechnet für die Ketoform	31.53	31.78
» » » Enolform	32.55	32.72

Man erkennt, dass diese Werthe im besten Einklang stehen mit der Annahme, dass der gewöhnliche Acetessigester grösstentheils aus Ketoester, zum geringen Theil aus dem Oxycrotonsäureester besteht.

Die Molekularrotation[3]) würde nur für eine sehr geringe Beimengung von Enolester sprechen, dagegen wird aus dem nicht unbeträchtlichen elektrischen Leitvermögen des Esters mit Recht von Nef[4]) auf das Vorhandensein von Enolester geschlossen. Auch die stark

[1]) Diese Berichte **29**, 1029. 1896.

[2]) Brühl, diese Berichte **25**, 369.

[3]) Claisen, diese Berichte **25**, 1779 und Perkin, Journ. Chem. Soc. **61**, 800.

[4]) Nef, Ann. d. Chem. **266**, 52 u. f. und Guinchant, Compt. rend. **120**, 1220.

acide Natur des Esters ist am besten im Sinne obiger Hypothese zu deuten.

Dass vor allem aber das chemische Verhalten des Esters mit den hier entwickelten Ansichten im Einklang steht, braucht wohl kaum besonders hervorgehoben zu werden. In dieser Hypothese gelangen die widersprechenden Meinungen von Frankland und Duppa einerseits, Geuther und Nef andererseits zum Ausgleich. Man hatte beiderseits Unrecht und beiderseits Recht.

Künftig wird man wissen, in welchen Lösungsmitteln, in welchen Verdünnungen, bei welchen Temperaturen man den Ester reagiren lassen muss, damit derselbe vorzugsweise als Enol- oder als Ketoester reagirt.

Namentlich hinsichtlich des vergleichenden Einflusses der Lösungsmittel auf charakteristische Vorgänge werden sich in Zukunft dankbare Aufgaben für den Chemiker ergeben.

Es musste nun noch interessiren, die eine oder andere Form der beiden Ester im Stadium der Reinheit zu erhalten. Um dies Ziel zu erreichen, wurde der Einfluss der Temperatur näher studirt.

Eine mit Eisenchlorid versetzte Probe des Acetessigesters wurde in zwei Röhrchen vertheilt; die eine Hälfte zum Sieden erhitzt, die andere in Eis-Kochsalzmischung abgekühlt. Es zeigte sich, dass die erhitzte Probe eine dunklere, die abgekühlte Probe eine hellere Färbung annahm.

Kühlte man jetzt die vorher erhitzte Probe ab und erhitzte die vorher abgekühlte, so zeigte sich eine Umkehr der Farbintensitäten; ein Beweis, wie locker der Zusammenhalt der betreffenden Eisenverbindung ist.

Die Erhöhung der Temperatur wirkt daher enolisirend, die Erniedrigung derselben ketisirend, ebenso wie bei den Formylphenylessigestern, obwohl wegen des conträren Einflusses der Lösungsmittel das Umgekehrte[1]) erwartet wurde.

Hiernach schien es möglich, dass bei sehr niedrigen Temperaturen der reine Ketoester erhalten werden konnte.

In der That zeigte in einem Gemisch von Kohlensäure und Aether sowohl der flüssige wie krystallisirte Ester sowie auch dessen methylalkoholische wie äthylalkoholische Lösungen keine Spur von Färbung mit Eisenchlorid.

Bei diesen niederen Temperaturen besteht daher nur die reine Ketoform des Acetessigesters. Mit zunehmender

[1]) In anderen Fällen wirkt Erhöhung der Temperatur ketisirend, vergl. Brühl, Ann. d. Chem. 291, 222; Wislicenus, ibid. 291, 156 und Perkin, Journ. Chem. Soc. 61, 835.

Erwärmung an der Luft werden die farblosen Flüssigkeiten allmählich tiefroth.

Der Einwand, dass bei solch niederen Temperaturen ein Ausbleiben von Reactionen ähnlich den von Raoul Pictet beobachteten Fällen, nicht auffallen könne, wird entkräftet durch den Umstand, dass ein bei gewöhnlicher Temperatur roth gefärbter Eisenchloridacetessigester bezw. dessen Lösung ganz wesentlich entfärbt wird, sobald man die Flüssigkeit in Aether-Kohlensäure eintaucht.

Der Schmelzpunkt des β-Acetessigesters wurde in Ermangelung eines Alkoholthermometers nicht bestimmt; der Ester krystallisirte in sehr schönen kugelförmigen Warzen.

Es ist nun gewiss wünschenswerth, die hier vorliegenden Untersuchungen auf andere Fälle von Tautomerie auszudehnen, und ich darf die Hoffnung hegen, dass ich in diesem Bestreben durch andere Fachgenossen unterstützt werde.

Die sogenannte Tautomerie entpuppt sich immer mehr als eine besondere Art von Isomerie, bei welcher es sich um einen von äusseren Bedingungen (Temperatur, Lösungsmittel, Concentration) sehr beeinflussten Gleichgewichtszustand zweier sehr leicht in einander umwandelbaren Isomeren handelt.

Sehr wahrscheinlich ist mir die Existenz zweier Blausäuren HCN und CNH, beide mit dreiwerthigem Stickstoff. Die Untersuchungen von Nef sprechen sehr dafür, dass letztere Form namentlich bei niederen Temperaturen die beständigere ist.

Besonders interessante Aufschlüsse lässt auch das Studium der Phenole und gewisser aromatischer Oxysäuren erwarten; nach dieser Richtung gedenke ich noch einige, besonders volumetrische Untersuchungen anzustellen; ich erinnere u. A. an meine bereits früher[1]) ausgesprochene Ansicht über die Constitution der Salicylsäure.

Meine vorläufigen Versuche sprechen durchaus für die Existenz der Salicylsäuren.

Berlin, Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule.

---

[1]) J. Traube, Ann. d. Chem. 290, 64 (1895).

306. L. Vanino und E. Thiele: Ueber Acylsuperoxyde und deren Einwirkung auf reducirende Körper.

[Mittheilung aus dem chemischen Laborat. der k. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 23. Juni.)

H. v. Pechmann und L. Vanino[1]) haben vor einiger Zeit ein Verfahren angegeben, nach welchem die Superoxyde von ein- und mehrbasischen organischen Säuren durch Einwirkung von Natriumsuperoxydhydrat auf Säurechloride dargestellt werden können.

Wir erhielten nach dieser Methode verschiedene Superoxyde und erlauben uns im Folgenden über die Darstellung und das Verhalten derselben gegen Reductionsmittel zu berichten. Bei der Darstellung verfuhren wir entweder in der Weise, dass wir Natriumsuperoxydhydrat in Eiswasser lösten, mit etwas Wasserstoffsuperoxyd versetzten und die stark eisgekühlte Lösung unter kräftigem Umschütteln in die berechnete Menge Säurechlorid eintrugen, oder dass wir das Superoxydhydrat in einer zehnprocentigen Natriumacetatlösung aufnahmen und mit der äquimolekularen Menge Säurechlorid unter Eiskühlung schüttelten. Die erhaltenen Reactionsproducte wurden bei Löslichkeit in Aether sofort mit demselben ausgeäthert, mit entwässertem Natriumsulfat von anhaftendem Wasser befreit und im Exsiccator abgedunstet, bei Unlöslichkeit in Aether schnell abfiltrirt, mit Eiswasser, Alkohol und Aether gewaschen und auf Thon im Vacuum getrocknet. Auf diese Weise gelang es uns, das bereits von Pechmann und Vanino angedeutete, von Brodie in festem Zustand vergeblich gesuchte Succinylperoxyd in befriedigender Ausbeute zu erhalten. Ausserdem erhielten wir Peroxyde aus Fumarsäure-, Phenylessigsäure-, Camphersäure-, Toluylsäure- und Terephtalsäurechlorid. Das neue Verfahren ist weit einfacher als das von Brodie[2]) angegebene, doch möchten wir nicht unerwähnt lassen, dass sich auch hier wegen der grossen Unbeständigkeit der Körper nicht selten unangenehme Schwierigkeiten bieten.

Succinylperoxyd, $C_4H_4O_4$.

1.5 g Succinylchlorid wurden mit 4.5 g Natriumsuperoxydhydrat nach obiger Angabe kräftig durchgeschüttelt, das rasch fest gewordene Product abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und auf Thon im Exsiccator getrocknet. Das Product ist in allen üblichen Solventien unlöslich. Die Analyse, welche mit besonderen Vorsichtsmaassregeln ausgeführt wurde, ergab folgende Zahlen.

Analyse: Ber. für $C_4H_4O_4$

Procente: C 41.39, H 3.4.

Gef. » » 41.58, » 3.8.

[1]) Diese Berichte **27**, 1510. [2]) Ann. d. Chemie, Suppl.-B. III.

Succinylperoxyd ist ein weisser krystallinischer Körper; im Capillarrohr langsam erhitzt, explodirt er heftig bei 120°, schnell erhitzt schon unter 100°. Beim Erhitzen auf dem Platinblech, sowie durch Stoss zersetzt er sich mit äusserster Brisanz. Infolge seiner Explosionsfähigkeit ist selbstverständlich beim Arbeiten die grösste Vorsicht zu beobachten. Leises Reiben oder Drücken der vollkommen trockenen Substanz genügt, dieselbe zum Explodiren zu bringen. Andererseits ist das Peroxyd ziemlich beständig, denn eine Substanzprobe, welche mehrere Tage an der Luft gelegen, zeigte noch alle explosiven Eigenschaften. Nach längerer Zeit tritt jedoch Zersetzung ein unter Bildung von Bernsteinsäure. Das Superoxyd bleicht Indigo, giebt mit einer Lösung von essigsaurem Manganoxydul Mangandioxyd, oxydirt Ferrocyankalium, macht aus angesäuerter Jodkaliumlösung Jod frei und entfärbt Permanganatlösung. Beim Kochen mit Natriumthiosulfatlösung scheidet sich Schwefel ab. Mit Anilin oder concentrirter Schwefelsäure erfolgt heftige Explosion. Eine ungemein heftige Reaction tritt auch mit unverd. Phenylhydrazin ein. Trägt man dagegen das Peroxyd vorsichtig in eine ätherische Lösung obengenannter Base, so bildet sich Succinimid. Der gleiche Körper entsteht mit alkoholischem Ammoniak. Es schien uns nun an dieser Stelle von Interesse, die Eigenschaften der einbasischen Superoxyde mit denen der zweibasischen zu vergleichen, besonders die Einwirkung von Phenylhydrazin und alkoholischem Ammoniak näher kennen zu lernen. Versuche mit dem schön krystallisirenden Benzoylperoxyd[1]), dem Repräsentanten der einbasischen Peroxyde, ergaben nicht ein Imid, sondern es entstand neben reichlicher Bildung von Benzoësäure Monobenzoylphenylhydrazin. Zur Darstellung versetzten wir successive ätherische Phenylhydrazinlösung mit Benzoylperoxyd. Bald trat unter Erwärmen und Stickstoffentwicklung Lösung ein, aus welcher nach dem Verdunsten des Aethers zwei Körper auskrystallisirten. Die Hauptmenge war stickstofffrei und erwies sich als Benzoësäure. Der zweite Körper bildete asymmetrische Tafeln von schwacher Doppelbrechung. Krystallform, Schmp. 168 bis 170° und Stickstoffbestimmung identificirten denselben als Monobenzoylphenylhydrazin.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{12}N_2O$

Procente: N 13.21.

Gef. » » 13.50.

Durch Einwirkung von alkohol. Ammoniak auf Benzoylsuperoxyd erhielten wir benzoësaures Ammoniak. Am besten verläuft die Reaction bei Wasserbadtemperatur. Will man die Abscheidung während des Erkaltens der Flüssigkeit beschleunigen, so ist ein Aetherzusatz zweckmässig.

[1]) Eine Molekulargewichtsbestimmung des Peroxydes ergab die Zahl 236. Es ist somit die Formel $C_6H_5 . CO . O . O . CO . C_6H_5$ festgestellt.

Wir nehmen nun an, dass bei der Bildung von Monobenzoylphenylhydrazin der labile Sauerstoff einen Theil des Phenylhydrazins unter Stickstoffentwicklung zerstört und das intermediär gebildete Benzoësäureanhydrid zum Theil benzoylirend wirkt, zum Theil zur Carbonsäure verseift wird. Aehnlich reagirt alkoholisches Ammoniak, auch hier wird Stickstoff gebildet und durch das dabei entstehende Wasser eine Verseifung zu Benzoësäure, bezw. benzoësaurem Ammoniak hervorgerufen.

Beim Kochen von Benzoylperoxyd mit Natriumthiosulfatlösung scheidet sich kein Schwefel ab, ebensowenig wird Kaliumpermanganatlösung entfärbt. Analog dem Succinylperoxyd oxydirt auch Benzoyloxyd Hydroxylamin zu Stickstoff, wie überhaupt die Oxydationswirkungen der einbasischen Peroxyde im Allgemeinen die gleichen sind wie bei den zweibasischen.

Fumarsäureperoxyd, $C_4H_2O_4$.

Die Darstellung entspricht genau der des Succinylperoxydes. 1.5 Fumarsäurechlorid wurden mit 4.5 Natriumsuperoxydhydat geschüttelt. In kurzer Zeit erstarrte das Peroxyd zu einem weissen Pulver, welches in allen Lösungsmitteln unlöslich war. Die Substanz zersetzte sich in kurzer Zeit beim Liegen an der Luft, weshalb wir von einer Elementaranalyse absehen mussten. Bestimmt wurde dagegen der labile Sauerstoff nach der von Pechmann und Vanino beschriebenen Methode mittels titrirter saurer Stannochloridlösung.

Analyse: Ber. für $C_4H_2O_4$.

Procente: 14.03 Sauerstoff

Gef. » 13.68, 13.72 »

Der Körper ist nicht so explosiv wie das Succinylperoxyd, bei vorsichtigem Erhitzen im Capillarrohr zersetzt er sich unter schwachem Verpuffen bei 80°. Mit Phenylhydrazin, alkoholischem Ammoniak, Anilin, sowie beim Befeuchten mit concentrirter Schwefelsäure erfolgt heftige Explosion wie bei dem Superoxyde der Bernsteinsäure, mit welchem er auch alle übrigen Eigenschaften theilt.

Acetylperoxyd und Phenylacetylperoxyd.

Brodie erhielt das Acetylperoxyd als ölige Flüssigkeit durch Einwirkung von Baryumhyperoxyd auf eine ätherische Lösung von Essigsäureanhydrid[1]). Wir erhielten es nach vieler Mühe in geringer Ausbeute durch Einwirkung von eisgekühltem Acetylchlorid auf eine gut eisgekühlte Lösung von Natriumsuperoxydhydrat und Natriumacetat. Es zeigt im Ganzen dieselben Reactionen wie das Benzoylperoxyd, doch ist es sehr unbeständig. Die von Brodie angegebene explosive Zersetzung, ähnlich dem Chlorstickstoff, konnten wir in dem hohen

[1]) Ann. d. Chem. Suppl.-Bd. III.

Grade nicht beobachten. Versuche, das Acetylperoxyd in fester Form zu erhalten, blieben ohne Erfolg, dagegen gelang uns die Darstellung des Phenylacetylperoxyds in gut krystallisirtem Zustand.

Giebt man Phenylacetylchlorid[1]) zu einer Lösung von Natriumsuperoxydhydrat unter starker Eiskühlung, so bildet sich nach kurzer Zeit ein fester Körper, der in Aether aufgenommen und im Vacuum eingedunstet in schönen, fettartig glänzenden, schwach doppelbrechenden Tafeln auskrystallisirt. Erhitzt schmilzt er bei 41°, in den üblichen Solventien erwies er sich als löslich. Mit alkoholischem Ammoniak, Phenylhydrazin, Anilin und Schwefelsäure befeuchtet, zeigt er keine explosive Zersetzung, an der Flamme verpufft er ähnlich dem Benzoylperoxyd.

Es gelingt den Körper auf Thontellern zu trocknen, allein nach wenigen Minuten tritt unter Bildung von Phenylessigsäure Zersetzung ein. Setzt man das Superoxyd einer Temperatur von 35—40° aus, so entsteht ein wasserunlösliches, nach Bittermandelöl riechendes Liquidum und eine geringe Menge einer weissen, krystallisirenden Substanz, die sich als Benzoësäure identificirte. Die Unbeständigkeit der Verbindung vereitelte die Ausführung einer Elementaranalyse, sowie eine befriedigende Bestimmung des labilen Sauerstoffs. Beständiger ist das

Orthotoluylsäureperoxyd.

Behandelt man 1.5 Toluylsäurechlorid nach bekannter Methode mit 2.5 Natriumsuperoxydhydrat und äthert das erhaltene Product schnell aus, so hinterbleibt beim Abdunsten der ätherischen Lösung eine ölige Flüssigkeit, die in der Kälte erstarrt. Die Substanz löst sich leicht in Aether, Ligroïn, schwerer in Alkohol und kann aus letzterem durch vorsichtigen Wasserzusatz umkrystallisirt werden.

Krystallform undeutliche Prismen, Schmp. 60°. Der Körper zeigt alle Eigenschaften der Peroxyde. Fällt aus Jodkaliumlösung Jod, entfärbt Indigo und verpufft beim Erhitzen an der Flamme. Mit Schwefelsäure befeuchtet, tritt eine explosionsartige Verkohlung ein. Zur Elementaranalyse wurde das aus Alkohol umkrystallisirte Product benutzt. Dieselbe, welche wir wegen Substanzmangels nicht mehr wiederholen konnten, hat jedoch zu Zahlen geführt, die nicht so ganz mit den gewünschten übereinstimmten. Wir werden daher, da uns eine quantitative Bestimmung durchführbar erscheint, baldmöglichst

[1]) Anschütz stellt Phenylacetylchlorid durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf eine Chloroformlösung von Phenylessigsäure dar. Wir fanden eine directe Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf die Phenylessigsäure und nachherige Destillation unter vermindertem Druck für einfacher und vortheilhafter.

darauf zurückkommen und die Versuche zugleich auf die Meta- und Paratoluylsäure ausdehnen.

Camphersäureperoxyd.

Nach Brodie[1]) bildet sich bei der Einwirkung von Baryumsuperoxyd auf Camphersäureanhydrid das Baryumsalz eines Camphersäureperoxyds. Ringzett[2]) erhielt bei ähnlichen Versuchen ein Baryumcamphorat. Beim Behandeln von Camphersäurechlorid[3]) mit Natriumsuperoxydhydrat gelang uns die Darstellung eines höchst unbeständigen Körpers, dessen Bildungsweise und Verhalten zweifelsohne darauf hindeuten, dass ein Peroxyd vorlag. Ebenso unbeständig erwies sich das aus Terephtalsäurechlorid gewonnene Product. Beide Körper sind in Alkohol und Aether löslich und verpuffen beim Erhitzen in der Flamme.

Bei Zusammenfassung der vorstehend mitgetheilten Beobachtungen ergiebt sich deutlich, dass die Peroxyde der zweibasischen Säuren in vielfacher Beziehung von den Superoxyden der einbasischen abweichen. Bei den bisherigen Erörterungen wurde ein wichtiger Punkt nur flüchtig berührt, nämlich die experimentell nachgewiesene Thatsache, dass die Peroxyde der zweibasischen Säuren analog dem Wasserstoffsuperoxyd nicht nur oxydirend, sondern auch reducirend zu wirken vermögen. Letztere Eigenschaft zeigen die einbasischen Peroxyde bei gewöhnlicher Temperatur meist gar nicht. Sie sind in Alkohol und Aether leicht löslich und nicht sehr explosiv. Mit ätherischer Phenylhydrazinlösung geben die Peroxyde der einbasischen Säuren substituirte Hydrazine, gegen Thiosulfat bleiben sie ohne Einwirkung. Die Peroxyde der zweibasichen Säuren dagegen sind in allen gebräuchlichen Solventien unlöslich, reagiren gegen ätherische Phenylhydrazinlösung unter Bildung von Imiden, gegen Thiosulfat unter Abscheidung von Schwefel und zersetzen sich bei der leisesten Berührung manchmal auch ohne jede wahrnehmbare Ursache unter heftigster Explosion. So rief z. B. die Explosionswelle, erzeugt durch einen Reagenzrohrversuch, bei welchem wir einige Tropfen Phenylhydrazin auf eine Spur Succinylperoxyd einwirken liessen, unter scharfem Knall die Explosion einer grösseren Quantität von demselben Peroxyd hervor, welches ungefähr 2—3 m entfernt auf dem Tische lag.

Die Frage nach der Constitutionsformel der Peroxyde muss zunächst noch offen bleiben, wahrscheinlich ist jedoch durch das verschiedene Verhalten der zweibasischen Peroxyde der Phtalsäure[4]) und Bernsteinsäure, dass dieselben eine andere Constitution besitzen als die Peroxyde der einbasischen Säuren.

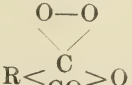
---

[1]) Ann. d. Chem. Suppl.-Bd. III. [2]) Chem. soc. 45.

[3]) Ann. d. Chem. 120, 252.

[4]) v. Pechmann und Vanino, diese Berichte 27.

Wir möchten uns zu der Anschauung hinneigen, dass den ersteren, entsprechend der für die Säurechloride geltenden Structurformel, die Constitution



zukommt.

Bei Annahme analoger Formeln für Beide könnte man sich die ungemein grössere Labilität der zweibasischen Peroxyde nur durch eine ringförmige Anhäufung des Sauerstoffs erklären.

Wir hoffen, dass die weiteren eingehenden Untersuchungen der Reactionsproducte, die der Eine von uns hauptsächlich auch auf Säuren ausdehnen wird, die keine Anhydride bilden, nähere Aufschlüsse geben werden.

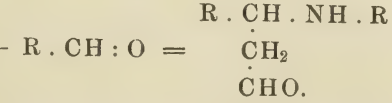
---

307. W. v. Miller und J. Plöchl: Ueber neue Reactionen der Anilverbindungen und neue Isomere derselben.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der königl. techn. Hochschule in München.]

(Eingegangen am 22. Juni.)

In früheren Publicationen haben wir auf die überraschende Aehnlichkeit der Anilverbindungen der Fettreihe mit den aliphatischen Aldehyden hingewiesen. Die Gruppe R . CH : N . R zeigt sich zu den Reactionen befähigt, durch welche die Aldehydgruppe R . CH : O ausgezeichnet ist, so dass thatsächlich die gleiche Bindungsart mehr als die Qualität der Atome eine Rolle zu spielen scheint. So zeigen die Anilverbindungen das den Aldehyden zukommende Anlagerungsvermögen für Wasserstoff, saure schwefligsaure Salze, Blausäure, ja es verbinden sich 2 Anilverbindungen mit einander nach Art der Aldolbildung aus 2 Aldehyden und sogar gemischte Aldole aus Anilverbindung einerseits und Aldehyd andrerseits konnten wir beobachten[1]).



Was war näherliegend als zu versuchen, ob nicht die Anilverbindungen aus aromatischen Aldehyden analoge Reactionen wie die aromatischen Aldehyde selbst zeigten.

[1]) Diese Berichte 29, 1462.

Das hat sich ja in manchen Fällen schon in bejahendem Sinne beantworten lassen, uns aber interessirte speciell die Frage, ob die der Aldolcondensation entsprechende Benzoïncondensation der aromatischen Aldehyde auch bei den aromatischen Anilverbindungen in ihrer Weise auftrete. Man hätte demnach z. B. aus Benzylidenanilin eine Reactionsgleichung folgender Art zu erwarten:

$$C_6H_5 . CH : N . C_6H_5 + C_6H_5 . CH : N . C_6H_5 = \begin{matrix} C_6H_5 . CH . NH . C_6H_5 \\ C_6H_5 . C : N . C_6H_5 \end{matrix}$$

entsprechend der gewöhnlichen Benzoïnreaction:

$$C_6H_5 . CHO + C_6H_5 . CHO = \begin{matrix} C_6H_5 . CHOH \\ C_6H_5 . C : O. \end{matrix}$$

Diese Reaction gelang nun nicht, wohl aber liess sich ein gemischtes Benzoïn nach folgender Gleichung erhalten:

$$C_6H_5 . CH : N . C_6H_5 + C_6H_5 . CH . O = \begin{matrix} C_6H_5 . CH . NH . C_6H_5. \\ C_6H_5 . C : O \end{matrix}$$

Die Analogie lässt demnach auch in diesem Falle nicht im Stiche. Die Versuche, die Benzoïnreaction zwischen 2 Molekülen einer Anilverbindung zu Stande zu bringen sind wie erwähnt, nicht geglückt, aber der hierfür versuchte Ansatz, bestehend aus einem Gemisch von Benzyliden-*p*-toluidin, alkoholischem Kali und Cyankalium, der beim Kochen die Benzoïnreaction eingehen sollte, lieferte andere unerwartete Producte, die nach ihrer Erkenntniss eine neue, in all ihren Theilen interessante Reaction der Anilverbindungen zeigten.

Beim Erhitzen der vorgenannten Ingredienzien tritt eine sichtliche Reaction erst nach mehreren Stunden ein und selbst nach 30stündiger Reactionsdauer findet sich noch unverändertes Ausgangsproduct in nicht unerheblicher Menge vor, während die Benzoïnreaction sich bekanntlich schon nach etwa einstündigem Erhitzen vollzieht. Die Untersuchung der neu entstandenen Körper liess keinen Zweifel, dass der Reactionsmechanismus ein viel complicirterer als die Benzoïnreaction sein musste. Aus der durch Wasser abgeschiedenen Reactionsmasse liessen sich abgesehen von unverändertem Benzyliden-*p*-toluidin vornehmlich 3 Körper isoliren.

Von diesen Körpern sind zwei unter sich isomer und haben die empirische Zusammensetzung $C_{22}H_{20}N_2O$; sie zeigen eher sauren als basischen Charakter, sofern sie mit alkoholischen Alkalien Verbindungen bilden, die allerdings durch Wasser wieder zerfallen. Der dritte — ein Abkömmling der vorigen — ist eine ausgesprochene Säure; er wird aus der wässrig-cyankalischen Lösung durch Zusatz von Salzsäure gewonnen und besitzt die Zusammensetzung $C_{23}H_{22}N_2O_3$; er enthält somit bezugnehmend auf die Formel der beiden andern ein Plus von den Bestandtheilen der Ameisensäure.

Eine wiederholte Betrachtung der empirischen Formel der 2 isomeren Körper zeigt, dass sich ihr Molekül in gleiche Theile Benzyliden-*p*-toluidin, Bittermandelöl und Blausäure zerlegen könnte; man erhält denn auch in der That die 2 oben genannten Körper in vorzüglicher Ausbeute, wenn man diese Componenten mit einander in Reaction bringt.

Nach dem Bisherigen muss man in erster Linie zu dem Schlusse kommen, dass das Benzyliden-*p*-toluidin nicht mehr befähigt ist, die Benzoïncondensation einzugehen; d. h. das Wasserstoffatom der Benzylidengruppe zeigt nicht mehr dieselbe Beweglichkeit wie das gleiche Wasserstoffatom des Bittermandelöls. Da aber die Lösung der Doppelbindung im Benzyliden-toluidin, wie wir erfahren hatten, unter geeigneten Bedingungen dennoch mit Leichtigkeit erfolgen kann, so liessen wir, in der Erwartung ein gemischtes Benzoïnderivat zu erhalten, molekulare Mengen Benzylidentoluidin und Bittermandelöl in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Cyankali aufeinander wirken; der Versuch ergab das gewünschte Benzoïn in geringer, dagegen die oben beschriebenen Körper in vorzüglicher Ausbeute, sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als auch und zwar rascher beim Erwärmen. Der Process hat sich also wenn auch nur zum kleinsten Theil in gewünschtem Sinne vollzogen nach der Gleichung[1]):

$$C_6H_5 . CH : N . C_6H_4 . CH_3 \qquad C_6H_5 . CH . NH . C_6H_4 . CH_3$$
$$+ C_6H_5 . CHO \qquad = C_6H_5 . \dot{C} : O$$

Da die beiden andern isomeren Körper, welche bei dieser Reaction wie schon erwähnt, in vorwiegender Menge entstehen, durch ein Plus von Blausäure in ihrer Zusammensetzung von diesem Keton sich unterscheiden, so wurde versucht, sie aus letzterem durch Einwirkung von Cyankali sowohl wie von Blausäure synthetisch herzustellen. Der Erfolg entsprach aber den gehegten Erwartungen nicht.

Aufschlüsse über die Constitution dieser Verbindungen lieferten zunächst Spaltungsversuche.

Durch Einwirkung von Salzsäure werden beide Körper mehr oder weniger leicht in Bittermandelöl, Ammoniak und Toluidophenylessigsäure gespalten. Auch beim Zusammenschmelzen derselben mit Phenylhydrazin tritt Spaltung ein und wird das Bittermandelöl in der Form von Hydrazon eliminirt, während gleichzeitig der andere Rest eine tiefergreifende Zersetzung erleidet.

---

[1]) Die geschilderte neue Bildungsweise dieses mit dem Voigt'schen *p*-Tolilbenzoïn identischen Ketons ist zugleich der sicherste Beweis dafür, dass er die oben angegebene Structurformel besitzt. Hiermit stimmen auch die Beobachtungen anderer Forscher überein, vgl. Japp und Murray, diese Berichte **26**, 2639.

Wenn schon aus diesen analytischen Ergebnissen als wahrscheinlichster Ausdruck ihrer Structur die nebenstehende Constitutionsformel:

$$C_6H_5 . \dot{C}H . NH . C_6H_4 . CH_3$$
$$O : \dot{C} . N : CH . C_6H_5$$

gefolgert werden muss, so wird diese zur Gewissheit durch die glatte Synthese, nach welcher sich die beiden Körper aus Toluidophenylessigsäurenitril und Bittermandelöl bei Gegenwart von Alkali bilden.

Lässt man auf das Nitril der Toluidophenylessigsäure Bittermandelöl in molekularer Menge unter Zusatz von etwas alkoholischem Kali einwirken, so entstehen beide Körper schon bei gewöhnlicher Temperatur in fast quantitativer Ausbeute. Diese Reaction ist, wie sich bei weiterer Verfolgung herausstellte, für alle substituirten Amidonitrile eine allgemeine und repräsentirt eine neue Darstellungsweise substituirter Säureamide. Es entstehen glatt unter Anlagerung von Bittermandelöl die Benzylidenderivate der entsprechenden Säureamide.

$$\begin{matrix} R . \dot{C}H . NH . R \\ \dot{C}N \end{matrix} + C_6H_5CHO = \begin{matrix} R . \dot{C}H . NH . R \\ O\dot{C} . N : CH . C_6H_5 \end{matrix}.$$

Wenn wir jetzt auf die allereingangs erwähnte, auf Benzoïnbildung zielende Reaction zwischen Benzylidentoluidin und Cyankalium zurückkommen, so ist klar, dass sich die obigen Körper in 2 Phasen bilden müssen, indem ein Theil des Benzylidentoluidins mit dem Cyankalium zunächst ins Nitril übergeht, während ein anderer Theil desselben in seine Componenten Bittermandelöl und Toluidin gespalten wird. Der frei gewordene Benzaldehyd reagirt nun in der alkalischen Lösung sofort mit dem Nitril im oben entwickelten Sinn, während das Amin als solches zum Theil vorhanden ist, zum Theil auch in Isonitril übergeht.

Die Bildung des dritten zu Anfang erwähnten Körpers — der Säure — erfolgt durch Anlagerung eines weiteren Moleküls Blausäure an das gebildete Benzylidenderivat und Verseifung des Nitrils. Man kann dieses Nitril ebenfalls glatt bekommen, wenn man auf Toluidophenylessigsäurenitril und Bittermandelöl, statt alkoholisches Kali, alkoholisches Cyankali einwirken lässt:

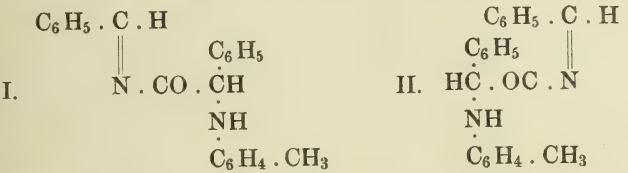
$$\begin{matrix} C_6H_5 . CH . NH . C_6H_4 . CH_3 \\ H . O \\ Cy \end{matrix} > \dot{C} . N : CH . C_6H_5 \qquad \begin{matrix} C_6H_5 . CH . NH . C_6H_4 . CH_3 \\ H . O \\ HOOC \end{matrix} > \dot{C} . N : CH . C_6H_5$$

Nitril — Säure.

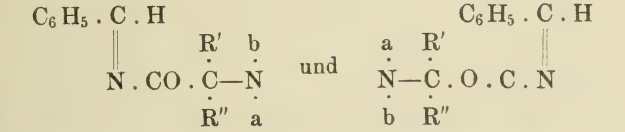
Dagegen lässt sich das Nitril nicht, wie man erwarten sollte, durch directe Blausäureanlagerung an die zwei indifferenten Körper erhalten.

Was nun die Isomerie der beiden indifferenten Körper anlangt, so kann man nur der Ansicht sein, dass hier wiederum Stickstoff-

stereomerie vorliegt, die sich von dem doppelt gebundenen Kohlenstoff-Stickstoffpaar ableitet:



Wie aus dem nachfolgenden experimentellen Teil ersichtlich, weisen aber weiterhin beide Formen grössere Unterschiede in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften auf und besitzen eine grössere Stabilität, als man dies bei den bisher bekannten Stickstoffstereomeren gewohnt ist. Man wird nicht fehl gehen, wenn man diese Erscheinung mit dem Umstande in Zusammenhang bringt, dass hier zwei besondere Stickstoffatome enthalten sind, das eine mit Kohlenstoffdoppelbindung, an und für sich zu Isomeriebildung geneigt, das andere mit drei einfachen Bindungen an drei gänzlich verschiedene Radicale geknüpft, wie wir hierfür kürzlich ein erstes Beispiel anführen konnten und wie es ebenfalls zum Auftreten von isomeren Formen Veranlassung geben kann[1]). Solche Paare von Isomeren, der Formeln:



haben sich in weiteren zwei Fällen bei den nach obiger Reaction dargestellten Benzylidenderivaten des Anilidophenylacetamids und Anisididophenylacetamids mit Leichtigkeit isoliren und charakterisiren lassen.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass wir auch nach dem Vorgang von E. Fischer[2]) Anilidophenylacetonitril und Bittermandelöl mit Salzsäuregas in ätherischer Lösung zu condensiren suchten, jedoch ohne Erfolg. Die Oxynitrile gehen hierbei, wie Fischer jüngst gezeigt hat, wenigstens theilweise in Benzylidenderivate der entsprechenden Säureamide über. Verdünntes Alkali und concentrirte Säure versehen also hier wiederum wie in so vielen anderen Fällen, natürlich mutatis mutandis dieselben Dienste.

---

[1]) Diese Berichte **29**, 1462. [2]) Diese Berichte **29**, 205.

Experimenteller Theil.

Chr. Rampini: Einwirkung von Cyankali auf Benzyliden-*p*-toluidin.

100 g Paratoluidin, gelöst in einem Liter Alkohol, wurden mit 50 g Cyankali 30 Stunden lang gekocht. Während des Kochens entweicht aus dem Rückflusskühler Ammoniak, daneben kann man deutlich den Geruch nach Isonitril wahrnehmen. Die tief braunroth gewordene alkoholische Lösung wurde in viel Wasser gegossen und so lange stehen gelassen, bis die Fällung fest wurde, und dann filtrirt. Die trockne Reactionsmasse wird nun mit einer Mischung von Alkohol und Aether digerirt, um die Schmieren wegzuschaffen, und hierauf mit Benzol ausgekocht. Auf Zusatz von Petroläther krystallisirt aus dem Benzol ein Körper, der nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 197° schmilzt. Die Verbindung vom Schmp. 197° krystallisirt aus heissem Alkohol in glasglänzenden monoklinen Prismen, die über Schwefelsäure allmählich verwittern. Die Substanz ist unlöslich in Aether, löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in heissem Benzol und in Chloroform.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{20}N_2O$.

Procente: C 80.49, H 6.10, N 8.54.

Gef. » » 80.16, 80.27, » 6.13, 6.28, » 8.40.

Der Körper absorbirt in der Kälte Brom und giebt damit eine Verbindung, die sich schon beim Liegen an der Luft unter Abgabe von Brom zersetzt. In alkoholischem Kali löst er sich leicht auf; Blausäure lagert er nicht an.

Der in Benzol unlösliche Theil des Reactionsproductes wurde zuerst mit Alkohol und dann mit Aether ausgekocht und hierauf aus Amylalkohol umkrystallisirt. Nach dieser Reinigung lag eine einheitliche Verbindung vom Schmp. 261° vor.

Der Körper krystallisirt aus Amylalkohol in sehr kleinen Nädelchen, er ist unlöslich in Aether, sehr schwer löslich in heisser starker Essigsäure, in heissem Anilin, Amylalkohol, leicht löslich in kochendem Nitrobenzol. Der aus Amylalkohol umkrystallisirte Körper giebt selbst nach stundenlangem Trocknen bei 120° den anhaftenden Amylalkohol nicht vollständig ab; er wurde deshalb vor der Analyse zweimal mit absolutem Alkohol und mit Aether ausgekocht und hierauf die lufttrockene Substanz bei 105° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{20}N_2O$.

Procente: C 80.49, H 6.10, N 8.54.

Gef. » » 80.20, » 6.03, » 8.41.

Der erhaltene Körper ist also isomer mit dem Körper vom Schmp. 197°. Er giebt eine sehr unbeständige Bromverbindung und lagert gleichfalls keine Blausäure an. In alkoholischem Kali löst er

sich schwer auf und nach dem Erkalten krystallisirt aus der Lösung eine Kaliverbindung.

Das alkalisch reagirende Filtrat von der die beiden beschriebenen Isomeren enthaltenden Fällung hält eine Säure in Lösung, die auf Zusatz von Salzsäure abgeschieden wird. Zur Reinigung wurde dieselbe nochmals in der eben ausreichenden Menge verdünnter Natronlauge gelöst, von ungelösten Partikeln filtrirt, dann wieder ausgefällt und aus Alkohol umkrystallisirt. Nach dreimaligem Umkrystallisiren schmolz sie constant bei 213° unter Kohlensäureentwicklung.

Die Säure krystallisirt aus heissem Alkohol in kleinen, weichen Prismen, die beim Absaugen verfilzen; in verdünntem Alkohol ist sie selbst in der Hitze ziemlich schwer löslich.

Analyse: Ber. $C_{23}H_{22}N_2O_3$.

Procente: C 73.80, H 5.88 N 7.49.

Gef. » » 73.72, » 6.11, » 7.86.

Vorliegende Säure unterscheidet sich also durch einen Mehrgehalt von CO_2H_2 von den beiden isomeren, indifferenten Verbindungen.

Umwandlung des Körpers vom Schmp. 197° in den Körper vom Schmp. 261° und umgekehrt.

1. Umwandlung durch alkoholisches Kali.

6 g von dem bei 197° schmelzenden Körper und 6 g von dem bei 261° schmelzenden Körper wurden mit je 2 g Aetzkali, gelöst in 20 g Alkohol, erhitzt. Der Körper vom Schmp. 197° ging sofort in Lösung, während der Körper vom Schmp. 261° hierzu längeres Kochen und Zusatz von weiteren 5 g zehnprocentiger Kalilösung erforderte. In beiden Ansätzen entwickelte sich während des Erhitzens etwas Ammoniak. Nach dem Erkalten war aus der Lösung des niedrigschmelzenden Körpers eine reichliche Menge Substanz auskrystallisirt, die Lösung des hochschmelzenden Körpers war vollständig krystallinisch erstarrt. Die Krystallisationen wurden abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und zur Entfernung des Alkalis wiederholt mit viel heissem Wasser behandelt. Beide hierbei resultirenden Substanzen konnten weder in kochendem Alkohol, noch in kochendem Benzol gelöst werden; nach dem Umkrystallisiren aus Amylalkohol schmolzen sie bei 261°. Die beim Kochen mit alkoholischem Kali erhaltenen Krystallisationen waren daher das Kalisalz des hochschmelzenden Körpers gewesen. Die Filtrate wurden in Wasser gegossen und die hierbei entstandenen Fällungen zweimal aus Alkohol umkrystallisirt. Beide Präparate krystallisirten in kleinen, monoklinen, glasglänzenden Prismen, welche bei 197° schmolzen.

Vom niedrigschmelzenden Körper wurden auf diese Weise 4 g zurückgewonnen und aus dem hochschmelzenden Körper 2 g von der Verbindung mit dem Schmp. 197° erhalten.

2. Umwandlung durch Cyankali.

5 g vom Körper mit dem Schmp. 197° und 4 g vom Körper mit dem Schmp. 261° wurden mit je 5 g Cyankali 100 g 80 proc. Alkohols 15 Stunden lang gekocht. Der Körper vom Schmp. 197° hatte sich auf diese Weise fast vollständig in den hochschmelzenden Körper umgewandelt. Aus dem hochschmelzenden war dagegen nur wenig von dem bei 197° schmelzenden entstanden.

3. Umwandlung durch hohe Temperatur.

Die Verbindung mit dem Schmp. 197° geht durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt quantitativ in den hochschmelzenden Körper über:

10 g des bei 197° schmelzenden Körpers wurden 4 Stunden lang im Paraffinbad auf 210° erhitzt, wobei nicht einmal Schmelzung, sondern blos Sinterung eintrat. Nach dem Erkalten wurde der Körper mit Alkohol gewaschen, mit Benzol und Aether ausgekocht und aus Amylalkohol umkrystallisirt; er schmolz bei 260° und das derart gereinigte Product wog 9 g.

Ebenso glatt vollzieht sich die Umlagerung des Körpers vom Schmp. 197° in den vom Schmp. 261° beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im Druckrohr bei 120°. Man erhält ihn auf diese Weise sofort in ganz reinem Zustand.

Condensation von Benzaldehyd mit Benzylidentoluidin durch Cyankali.

A. In der Hitze.

100 g Benzylidentoluidin und 54 g Benzaldehyd wurden in einem Liter 80 proc. Alkohols gelöst und mit 50 g Cyankali 20 Minuten lang gekocht; dann blieb die Reactionsflüssigkeit bis zum anderen Morgen stehen. Während der Nacht hatte eine erhebliche Krystallisation stattgefunden, die sich als das Kalisalz des hochmelzenden Körpers erwies. Das Filtrat davon wurde in Wasser gegossen, die dadurch gefällte harzige Masse mit heissem Wasser gewaschen und nach dem Trocknen mit einer Mischung von Alkohol und Aether digerirt. Ein nicht weiter untersuchter Rückstand blieb ungelöst und war auch durch kochendes Benzol nicht in Lösung zu bringen, dagegen hattte sich hierin eine geringe Menge des bei 197° schmelzenden Körpers gelöst.

Die Mischung von Alkohol und Aether entzog dem Reactionsproduct eine ölige Masse, welche der Destillation mit Wasserdampf unterworfen wurde. Mit den Wasserdämpfen ging Benzaldehyd und Toluidin über, während in der Retorte ein rothbraunes Harz zurückblieb, das sich in warmem Alkohol unter Zurücklassung eines gelben Körpers löste, der seinerseits nach zweimaligem Umkrystallisiren aus

kochendem Alkohol vom constanten Schmp. 145° erhalten werden konnte.

Dieser Körper krystallisirt so in schönen, gelben Nadeln, ist leicht löslich in Benzol, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, und ist identisch mit dem von Voigt[1]) durch Erhitzen von Benzoïn mit Toluidin dargestellten *p*-Tolilbenzoïn. Eine nach Voigt dargestellte Probe schmolz an demselben Thermometer gleichzeitig mit unserem Präparat bei 145°.

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{19}NO$.

Procente: C 83.72, H 6.31, N 4.65.

Gef. » » 83.37, » 6.33, » 4.79.

Das Toluidobenzoïn lagert weder Blausäure an, noch geht es mit Cyankali irgend eine Reaction ein.

B. In der Kälte.

100 g Benzylidentoluidin und 54 g Benzaldehyd wurden in 1000 g Alkohol gelöst und zu dieser Lösung 27 g Cyankali gelöst in 94 g Wasser gegeben, stark umgeschüttelt und 10 Tage lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Am vierten Tage begann eine Krystallisation, die am sechsten Tage beendet zu sein schien und sich als Kalisalz des hochschmelzenden Körpers erwies. Die von den Krystallen abfiltrirte braune Lösung wurde in Wasser gegossen; es erfolgte eine gelbe, flockige (nicht harzige) Fällung, welche 4 Mal mit Alkohol, 2 Mal mit Benzol und 2 Mal mit Aether ausgekocht wurde, ohne dass jedoch eine Reinigung desselben erzielt werden konnte. Das Product blieb gelb und schmolz immer wieder zwischen 234° und 238° unter Zersetzung zu einem dunkelbraunen Oel zusammen. Schliesslich, da alle Reinigungsversuche scheiterten, wurde die Fällung $2^1/_2$ Stunde mit 20procentigem alkoholischen Kali gekocht. Es entwickelten sich dabei Ströme von Ammoniak und es gelang auf diese Weise die Fällung in zwei Bestandtheile zu zerlegen: in den hoch schmelzenden Körper und in die Säure vom Schmp. 213°. Von Letzterer wurden erhebliche Mengen auch aus dem Fällungswasser gewonnen.

Offenbar bestand die Fällung selbst unter diesen Versuchsbedingungen aus einem Gemenge von hochschmelzendem Körper und dem Nitril der Säure vom Schmp. 213°. Wie später angegeben, gelingt es auch, das Nitril direct wieder darzustellen.

Condensation von Benzaldehyd mit dem Nitril der Phenyltoluidoessigsäure.

A. In der Hitze.

11 g Phenyltoluidoessigsäurenitril wurden mit 5 g Benzaldehyd und 2 g Kalihydrat in 100 g 80procentigem Alkohol gelöst und

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 31, 541 und 34, 2.

$1^1/_2$ Stunden lang gekocht. Die alkoholische Lösung gab in Wasser gegossen eine gelbe Fällung, die nach der Digestion mit einer Mischung von Alkohol und Aether den hochschmelzenden Körper zurückliess, der durch Kochen mit alkoholischem Kali in die isomere Verbindung vom Schmp. 197° übergeht. Es war also der hochschmelzende Körper in guter Ausbeute entstanden. Die Mischung von Alkohol und Aether, mit welcher die Fällung digerirt worden war, gab nach dem Verdunsten des Aethers und Einengen der zurückgebliebenen alkoholischen Lösung eine Krystallisation, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 197° schmolz. Die beiden isomeren Körper wurden so ziemlich zu gleichen Theilen erhalten. Im Fällungswasser konnte nur eine sehr geringe Menge von organischer Säure nachgewiesen werden.

B. In der Kälte.

Löst man das Nitril der Phenyltoluidoessigsäure in Alkohol, giebt Benzaldehyd und alkoholisches Kali zu und schüttelt tüchtig um, so entsteht schon in der Kälte nach einer Stunde eine Krystallisation vom Kalisalz des hochschmelzenden Körpers; der Ansatz wurde jedoch einige Tage stehen gelassen, dann das Kalisalz abfiltrirt, das Filtrat in Wasser gegossen, die Fällung mit einer Mischung von Alkohol und Aether digerirt und das Fällungswasser mit Salzsäure angesäuert.

Die Fällung löste sich fast vollständig in der Mischung von Alkohol und Aether und bestand aus Harz und etwas unverändertem Nitril der Phenyltoluidoessigsäure. Das Fällungswasser enthielt nur sehr wenig harzige Säure.

Einwirkung des Cyankalis auf ein Gemisch von Phenyltoluidoessigsäurenitril und Benzaldehyd.

11 g Phenyltoluidoessigsäurenitril wurden mit 6 g Benzaldehyd in 100 g Alkohol gelöst und zu dieser Lösung 5 g Cyankali, gelöst in 12 g Wasser, zugegeben; hierauf wurde kräftig umgeschüttelt. Es erfolgte sofort eine krystallinische Ausscheidung. Nach 5stündigem Stehen wurde dieselbe abfiltrirt und mit einer Mischung von Alkohol und Aether digerirt. Das weisse körnige Pulver ist unlöslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, bräunt sich beim Erhitzen stark und schmilzt unter lebhafter Zersetzung bei 262°.

Analyse: Ber. für $C_{23}H_{21}N_3O$.

Procente: C 77.75, H 5.91, N 11.83.

Gef. » » 77.23, » 6.10, » 11.65.

Durch Verseifen mit alkoholischem Kali gelang es das erhaltene Product in die Säure vom Schmp. 213° überzuführen; dasselbe stellt also das Nitril dieser Säure vor.

Aufspaltung der beiden isomeren Körper und der Säure vom Schmp. 213° durch Salzsäure.

Der Körper vom Schmp. 261° (5 g) wurde mit 20procentiger Salzsäure im Einschmelzrohr 2 Stunden lang auf 120° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres zeigte sich starker Druck und intensiver Geruch nach Benzaldehyd. Die Salzsäure war schwach gelb gefärbt, der Hauptinhalt des Rohres bestand aus einem rothbraunen Harz. In der Salzsäure konnte Ammoniak nachgewiesen werden. Das Harz wurde mittels Alkohol aus dem Rohre herausgelöst, dann die alkoholische Lösung eingedampft und der harzige Rückstand mit Ammoniak digerirt. Ebenso wurde die salzsaure Lösung zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit Ammoniak aufgenommen. Aus den vereinigten ammoniakalischen Lösungen schied sich auf Zusatz von Essigsäure eine Säure ab, die wiederholt aus starker, mit etwas Alkohol versetzter Essigsäure umkrystallisirt wurde und dann unter Zersetzung bei 180° schmolz.

Der Körper vom Schmp. 197° (5 g) wurde am Rückflusskühler 2 Stunden lang mit 20procentiger Salzsäure gekocht. Schon nach kurzer Zeit zeigten sich im Kühler Oeltröpfchen und man konnte den Geruch nach Benzaldehyd wahrnehmen. Die Salzsäure wurde von der verhältnissmässig geringen Menge Harz, welches noch unveränderten Körper und Benzaldehyd enthielt, abfiltrirt und zur Trockne verdampft. Der Rückstand enthielt neben der organischen Substanz Salmiak; er wurde mit Ammoniak aufgenommen und nach dem Wegkochen des überschüssigen Ammoniaks konnte aus der Lösung durch Essigsäure eine Säure gefällt werden, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren aus starker, alkoholhaltiger Essigsäure zwischen 178—182° unter Zersetzung schmolz.

Die gleiche Säure vom Schmp. 179—182° liess sich auf analoge Weise erhalten, wenn man die Säure vom Schmp. 213° mit conc. Salzsäure im Einschlussrohr 3 Stunden lang auf 100° erhitzte. Neben der Säure konnten hier wiederum Ammoniak und Benzaldehyd als weitere Aufspaltungsproducte constatirt werden.

Als Benzylidenphenyltoluidoessigsäureamid sollten die beiden Körper beim Erhitzen mit Salzsäure Phenyltoluidoessigsäure liefern! Diese schmilzt aber nach Stoeckenius[1]) zwischen 167—170° unter Zersetzung, während unsere Säure erst bei 178° zu schmelzen begann. Da dieser Unterschied im Schmelzpunkt Bedenken erregte, wurde die Phenyltoluidoessigsäure in der üblichen Weise aus dem sehr leicht zugänglichen Nitril dargestellt.

Das Nitril, welches aus Benzyliden-*p*-toluidin und Blausäure quantitativ entsteht, wurde in concentrirte Schwefelsäure eingetragen,

[1]) J. 1878, 779.

über Nacht stehen gelassen und mit Wasser verdünnt. Als hierbei keine Ausscheidung erfolgte, fällte man das Säureamid mit Ammoniak und kochte es mit verdünnter Salzsäure so lange, bis es gelöst war, worauf die salzsaure Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft wurde. Den Rückstand nahm man mit Ammoniak auf, und fällte nach dem Wegkochen des überschüssigen Ammoniaks die Säure mittels Essigsäure. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus starker Essigsäure, der etwas Alkohol zugegeben worden war, schmolz die Säure zwischen 178—182° unter Zersetzung. Stoeckenius giebt also den Schmelzpunkt der Phenyltoluidoessigsäure zu niedrig an, er hatte wahrscheinlich eine unreinere Säure in Händen.

Schmilzt man die beiden isomeren Körper mit Phenylhydrazin zusammen, so erhält man neben Schmieren in reichlicher Menge Benzylidenhydrazon. Es tritt also hier die gleiche Spaltung wie durch Salzsäure ein. Das zweite Spaltungsproduct, das Amid der Phenyltoluidoessigsäure, konnte hierbei leider nicht gefasst werden, wahrscheinlich, weil es sich bei der hohen Schmelztemperatur von 200° bis 210° zersetzte.

Durch vorliegende Aufspaltung wird die Constitution der beiden isomeren Körper, wie sie sich aus der Synthese ergeben hat, in willkommener Weise bestätigt; besonders der Körper vom Schmp. 197° zerfällt durch die Salzsäure leicht und glatt in Toluidophenylessigsäure, Benzaldehyd und Ammoniak:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . \underset{\cdot}{C}H . NH . C_6H_7 \\ \quad\quad CO . \boxed{N:} \; CH . C_6H_5 \\ \quad\quad HO \;\; \boxed{H} \\ \quad\quad\quad\quad \boxed{H_2} \; \boxed{O} \end{array}$$

Für die Säure vom Schmp. 213° ergiebt sich aus der Spaltung nachstehende Formel als wahrscheinlichste:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . \underset{\cdot}{C}N . NH . C_7H_7 \\ \quad HO . \underset{\cdot}{C} . COOH \\ \quad\quad N : CH . C_6H_5 \end{array}$$

denn wollte man für die Säure folgende Constitution annehmen:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . \underset{\cdot}{C}H . NH . C_7H_7 \\ \quad\quad CO . NH . \underset{\cdot}{C}H . C_6H_5 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad COOH \end{array}$$

so könnte man bei der Aufspaltung neben Phenyltoluidoessigsäure keinesfalls Benzaldehyd erhalten.

Anhydrid der Säure vom Schmp. 213°.

10 g Säure vom Schmp. 213° wurden mit überschüssigem Essigsäureanhydrid digerirt; erst beim Kochen auf dem Sandbad trat Lösung ein, worauf noch einige Zeit (15 Min.) im Sieden erhalten wurde.

Beim Erkalten der Lösung schied sich eine geringe Menge unveränderter Säure aus. Beim Verdunsten des Essigsäureanhydrids erfolgte eine Krystallisation; in der Mutterlauge blieb ein schmieriger Rückstand. Die Krystalle wurden durch Behandeln mit Sodalösung von Essigsäureanhydrid und unveränderter Säure befreit und wiederholt aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Das so gereinigte Anhydrid krystallisirt in weissen, seidenglänzenden Nadeln, welche bei 215° ohne Zersetzung schmelzen. Es ist leicht löslich in heissem Holzgeist, Alkohol, Aether, Benzol, unlöslich in Ligroïn und Petroläther.

Analyse: Ber. für $C_{23}H_{20}N_2O_2$.

Procente: C 77.47, H 5.89, N 7.86.

Gef. » » 77.13, » 5.88, » 8.21.

---

308. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen. XII. Quantitativer Verlauf der Synthesen von Estern fünf-, sechs- und siebenbasischer Fettsäuren.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]

(Eingegangen am 22. Juni.)

Nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} R.O.CO \\ R.O.CO.CH_2.\dot{C}.Na \\ R.O.CO \end{array} + \begin{array}{l} CO.O.R \\ X.\dot{C}.H \\ CO.O.R \end{array} = NaX + \begin{array}{l} R.O.CO\,CO.O.R \\ R.O.CO.CH_2.\dot{C}{-}\dot{C}.H \\ R.O.CO\,CO.O.R \end{array}$$

sollten bei normalem Verkettungsverlauf Ester einer fünfbasischen (Propargylpentacarbon-[1])) Säure entstehen. Nach der dynamischen Hypothese sind die mit .RO. besetzten kritischen Stellen (1—5; 1—6) als den Reactionsverlauf beeinflussende anzusehen.

In den folgenden Versuchen ist für R Methyl und Aethyl, für X Chlor bezw. Brom gewählt. Es bestätigte sich auch hier die aus der Hypothese gefolgerte und durch die seither studirten Verkettungen bestätigte Ansicht, dass die Erzeugung des oben formulirten normalen Verkettungsproductes relativ noch am leichtesten vor sich geht, wenn man Methyl und Brom combinirt. Zwar treten auch hierbei schon die »Ausweichproducte« auf, aber doch nicht in dem Maasse, wie bei der Aethylestercombination.

---

[1]) C. A. Bischoff und A. Emmert, diese Berichte **15**, 1108; C. Full, Dissertation, Würzburg 1886 und diese Berichte **21**, 2115.

1. Natriumäthenyltricarbonsäuretrimethylester und Brommalonsäuredimethylester.

Verwendet: 5.1 g Natrium, 50 g Methylalkohol, 52 g Aethenylester (Schmp. 34.5°)[1]), 54 g Bromester. Nach dem in der Hitze erfolgten Eingiessen der letzten Antheile des Bromesters trat sofort neutrale Reaction ein. Rohöl: 85 g (ber. 85 g).

I. Destillation, b = 15 mm:

—150°: 16.7 g	210—220°: 24.2 g	} 51 pCt. der theoretisch	
150—170°: 10.0 »	220—222°: 13.5 »	} berechneten Menge.	
170—190°: 5.0 »	Rückstand: 2.0 »		
190—210°: 8.4 »	Verlust: 5.2 »		

Die Zersetzung war also geringfügig. Die Fraction 150—170° erstarrte zu bei 35° schmelzenden Krystallen des Ausgangsmaterials. Der Vorlauf war bromhaltig. Die oberhalb 170° übergegangenen öligen Antheile wurden mit absolutem Aether versetzt, worauf alle Fractionen ausser der von 170—190° Krystalle absetzten. Die Menge derselben betrug 26.5 g. Aus der Lösung der Krystalle (Schmp. 78°) in warmem Benzol schieden sich, nachdem dieselbe mit absolutem Aether versetzt war, nach einiger Zeit viereckige Tafeln vom Schmp. 87—88° ab. Dieser Körper stellt das normale Verkettungsproduct:

Propargylpentacarbonsäuremethylester = Pentandisäure-2-dimethylsäure-3-methylsäurepentamethylester

dar.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{18}O_{10}$.

Procente: C 46.71, H 5.39.

Gef. » » 46.44, » 5.48.

Die Verseifung des Esters mittels Salzsäure führte zu Tricarballylsäure, Schmp. 157°; aus 15 g Ester 7 g Säure = 88 pCt. der theoretischen Menge:

$$CH_3O\,.\,CO\,.\,CH_2\,.\,\underset{H\,.\,C(CO\,.\,OC_2H_5)_2}{C(CO\,.\,OC_2H_5)_2} + 5\,H_2O = 5\,C_2H_5\,.\,OH + 2\,CO_2 + \underset{H\,.\,CH\,.\,COOH}{HO\,.\,CO\,.\,CH_2\,.\,CH\,.\,COOH}$$

Analyse: Ber. für $C_6H_8O_6$.

Procente: C 40.91, H 4.55.

Gef. » » 40.19, » 4.63.

Die durch Aether in den oben erwähnten Esterfractionen nicht krystallinisch fällbaren Antheile betragen nach dem Abdestilliren des Aethers 23 g. Sie werden im Vacuum rectificirt.

II. Destillation, b = 10 mm:

—190°: 6.4 g	200—205°: 0.9 g	215—220°: 5.0 g
190—195°: 0.6 »	205—210°: 1.9 »	Rückstand: 2.2 »
195—200°: 0.5 »	210—215°: 4.0 »	Verlust: 0.5 »

[1]) C. A. Bischoff, diese Berichte **29**, 967.

Aetherzusatz bewirkte nur geringe Trübungen. Die ölige Fraction 210—215° stimmt in ihrer Zusammensetzung mit den zuvor beschriebenen Krystallen überein und kann deswegen und wegen ihres Siedepunktes nicht etwa als der sechsbasische »Butanhexacarbonsäureester«, ($C_{16}H_{22}O_{12}$)[1], angesehen werden.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{22}O_{12}$ Procente: C 47.29, H 5.41.
» » $C_{13}H_{18}O_{10}$ » » 46.71, » 5.39.
Gef. » » 46.23, » 5.23.

Es besteht somit das Verkettungsproduct der Hauptmenge nach aus dem normalen Körper.

2. Natriumäthenyltricarbonsäuretriäthylester und Chlormalonsäurediäthylester.

Um Vergleichsmaterial zu erhalten, musste der oben citirte Versuch von C. Full wiederholt werden, zumal der dazu benutzte Aethenyltricarbonsäureester[2]) nicht rein gewesen sein kann.

Verwendet: 11.5 g Natrium, 115 g Aethylalkohol, 123 g Aethenylester (Sdp. 160—170° bei 17 mm), 100 g Chlormalonester. Neutrale Reaction trat nach zweistündigem Kochen am Kühler ein.

Als das nach dem Abdestilliren des Alkohols hinterbliebene Rohöl mit Wasser versetzt wurde, trat intensive Gelbfärbung auf; der dieselbe verursachende Körper ging in das Waschwasser über und verhielt sich wie ein Indicator[3]): Säuren entfärben, Alkalien stellen die gelbe Farbe wieder her.

I. Destillation des Rohöls, b = 8 mm:

I.	—150°: 35.2 g	V.	180—190°: 4.5 »	IX.	210—215°: 5.3 »
II.	150—160°: 35.0 »	VI.	190—200°: 13.0 »	X.	215—220°: 23.1 »
III.	160—170°: 24.1 »	VII.	200—205°: 7.2 »	XI.	220—225°: 7.5 »
IV.	170—180°: 2.6 «	VIII.	205—210°: 2.8 »		Summe 160.3 g

Demnach sind etwa 30 g durch Verseifung in wasserlösliche Producte übergeführt worden, da theoretisch 194 g Verkettungsproduct zu erwarten waren.

Die Fractionen I—III (94.3 g) wurden an der Luft rectificirt.

	—190°: 23.8 g	220—230°: 1.8 g		260—270°: 27.0 g	
190—200°:	1.9 »	230—240°: 1.7 »		270—275°: 30.5 »	
200—210°:	1.7 »	240—250°: 1.9 »		Summa: 94.3 g	
210—220°:	1.8 »	250—260°: 2.2 »			

Der Vorlauf enthielt demnach ungefähr 47 pCt. regenerirten Aethenyltricarbonsäureester (57.5 g). Die bei der Destillation im Vacuum erhaltenen hochsiedenden Fractionen konnten nach den

[1]) Aethylester, Schmp. 56°; C. A. Bischoff, diese Berichte **16**, 1046.
[2]) C. A. Bischoff, diese Berichte **29**, 968.
[3]) C. A. Bischoff und C. Rach, diese Berichte **17**, 2784.

Siedeintervallen als »Ausweichproducte« nach meinen Erfahrungen den Acetylentetracarbonsäureester (Schmp. 76°) und den Dicarbintetracarbonester (Schmp. 56°) enthalten. Es wurden daher die Fractionen IV—VI mit Krystallfragmenten des ersteren, VII und VIII mit solchen des letzteren Esters geimpft. Nur aus Fraction VI schied sich eine kleine Menge Krystalle aus, welche sich nach dem Umkrystallisiren aus 60procent. Alkohol als Acetylentetracarbonsäureester (Schmp. 76°) erwiesen.

Die Fractionen X und XI (30.6 g) entsprechen dem normalen Verkettungsproduct, scheinen aber noch eine kleine Beimengung zu enthalten (C 52.56 statt 53.46; H 6.51 statt 6.93 pCt.).

Was die oben erwähnte gelbgefärbte Substanz betrifft, so wurde eine ganz ähnlich sich verhaltende bei der Umsetzung von Natriumäthylat mit Chlormalonester neuerdings beobachtet. Bei Verwendung von 2.3 g Natrium konnten neben 11.6 g Rohöl 1.6 g eines gelben Natriumsalzes isolirt werden. Vermuthlich ist es die kleine, stets im Monochlormalonsäureester vorhandene Menge Dichlormalonester, welche den gelben Körper erzeugt. Als die von dem zuvor beschriebenen Versuch gewonnenen Waschwässer mit Salzsäure entfärbt und mit Aether ausgeschüttelt wurden, hinterblieb nach dem Abdestilliren des Aethers eine kleine Menge Oel. Dasselbe lieferte bei der Destillation im Vacuum (b = 20 mm) zwei Hauptfractionen: 120—130° und 160—180°. Gegen Ende der Destillation trat Zersetzung ein. Die erstere Fraction war farblos, leicht beweglich und in alkalischer Lösung kaum gefärbt. Die Analyse führte zu keiner plausiblen Formel. Die zweite Fraction entsprach nach der Analyse der Formel $C_{14}H_{20}O_8$.

Analyse: Ber. Procente: C 53.16, H 6.33.
Gef. » » 53.09, » 6.56.

Dies ist die Formel des Dicarbintetracarbonsäureesters. Mit diesem Ester kann aber der neue Körper nicht identisch sein, da er wasserlöslich ist und mit Alkalilösungen und Barytwasser lösliche gelbe Salze liefert.

3. Natriumäthenyltricarbonsäuretriäthylester und Brommalonsäurediäthylester.

Verwendet: 9.3 g Natrium, 93 g Alkohol, 98 g Aethenylester, 98 g Bromester; Umsetzung in der Siedehitze sofort vollendet. Rohöl: 150 g (ber. 163 g).

Destillation bei 11 mm.

—160°: 12.4 g	205—210°: 0.9 g	225—230°: 26.4 g
160—180°: 11.9 »	210—215°: 1.9 »	230—235°: 31.2 »
180—200°: 12.0 »	215—220°: 7.0 »	235—240°: 14.2 »
200—205°: 10.6 »	220—225°: 3.0 »	240—245°: 4.8 »

Aus den Fractionen 215—225° schieden sich 1.5 g Dicarbintetracarbonsäureester (Schmp. 53°) ab. Rechnet man die Fractionen 225 bis 235° als normales Verkettungsproduct, so entspricht die Menge derselben 44 pCt. der theoretischen Ausbeute. Eine Siedepunktsbestimmung ergab für den analysirten Propenylpentacarbonsäureester bei 12 mm : 234°.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{28}O_{10}$.

Procente: C 53.46, H 6.93.
Gef. » » 52.97, » 6.66.

Als die angeführten Ingredienzien unter Eiskühlung in Reaction gebracht wurden, trat gleichfalls sofort neutrale Reaction ein. Die Ausbeute an Verkettungsproduct war etwas geringer, indem bei 12 mm von 225—235° : 49.3 g (entspr. 37 pCt.) übergingen. Ausser einer grösseren Menge regenerirten Aethenyltricarbonsäureesters trat als abnormes Verkettungsproduct auch hier eine kleine Menge Dicarbintetracarbonsäureester (Schmp. 56°) auf.

Die Verkettung zu dem normalen Product ist bei allen drei beschriebenen Combinationen in der That eingetreten:

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\quad RO_2 . \overset{4}{C} \quad \overset{1}{C}O_2R \\ \overset{5}{R}CO_2 . \overset{4}{C}H_2 . \overset{3}{C} + \overset{2}{C}H \\ \qquad\qquad\quad RO_2 . \underset{4}{C} \quad \underset{1}{C}O_2R \end{array}$$

Die Procentzahlen, welche oben angegeben sind, erscheinen natürlich nicht absolut verlässlich, da ja eine gewisse Unsicherheit in Betreff der absoluten Homogenität der betreffenden Fractionen herrscht. Immerhin geben sie ein deutliches Bild vom Einfluss des Radicales R und namentlich vom Unterschied zwischen Chlor und Brom.

Brom-Methylcombination:			51 pCt.
Brom-Aethyl	»	(heiss)	44 »
» »	»	(kalt)	37 »
Chlor-Aethyl	»	(heiss)	7 »

Der Typus der Ester der sechsbasischen Säure:

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\quad H \\ \overset{6}{R}O . \overset{5}{C}O . \overset{4}{C} . \overset{5}{C}O . \overset{6}{O}R \\ \overset{1}{R}O . \overset{2}{C}O . \overset{3}{C} . \overset{2}{C}O . \overset{1}{O}R \\ \overset{6}{R}O . \overset{5}{C}O . \overset{4+}{C} . \overset{5}{C}O . \overset{6}{O}R \\ \qquad\qquad\qquad\quad H \end{array}$$

ist bereits früher[1]) von mir besprochen worden. Nach den mitgetheilten Erfahrungen war vorauszusehen, dass bei der Erzeugung dieser Gebilde, welche an den an der Verkettung (+) direct betheiligten Kohlenstoffatomen keine Alkylgruppen enthalten, die Fern-

[1]) Diese Berichte 29, 1276.

wirkung der Radicale R im Sinne der dynamischen Hypothese sich besonders deutlich äussern müsse, da gerade diese Gruppen .O.R mehrfach in den kritischen Positionen 1—6 stehen. Die normale Verkettung konnte durch Combination von Natriumacetylentetracarbonsäureäthylester und Chlormalonsäurediäthylester nicht erreicht werden[1]). Im Folgenden sind zwei andere Combinationen beschrieben, die sich in Bezug auf den Reactionsverlauf deutlich unterscheiden.

4. Natriumacetylentetracarbonsäuretetramethylester und Brommalonsäuredimethylester.

Verwendet: 11.5 g Natrium, 110 g Methylalkohol, 131 g Acetylenester (Schmp. 136°)[2]), 106 g Bromester: Lebhafte Umsetzung; Reaction sofort neutral. Ausbeute: 185 g krystallinischen Ester (ber. 196.5 g). Hiervon schmolzen 138 g nach dem Umkrystallisiren aus heissem Methylalkohol bei 136° und erwiesen sich als identisch mit dem erwarteten sechsbasischen Ester[3]). Die Verseifung mittels Salzsäure ergab Tricarballylsäure (Schmp. 158—160°); Bernsteinsäure war nicht nachweisbar. Mithin war der vierbasische Ester der Hauptmenge nach in den sechsbasischen übergegangen. Die Krystalle, welche aus der Mutterlauge der als schwerlöslich zuerst ausgeschiedenen Esteranantheile beim Eindampfen ausfielen, schmolzen in den einzelnen Fractionen bei 120°, 110° und 105°. Zuletzt hinterblieben noch 16 g eines dicken Oeles, welches nach längerer Zeit gleichfalls erstarrte. Diese Krystalle erwiesen sich nach dem Umkrystallisiren aus Methylalkohol als Dicarbintetracarbonsäuretetramethylester, Schmp. 121°[4]).

5. Natriumacetylentetracarbonsäuretetraäthylester und Brommalonsäurediäthylester.

Verwendet: 2.3 g Natrium, 30 g Alkohol, 32 g Acetylenester (Schmp. 76°), 24 g Brommalonester.

Beim Eintragen des Acetylenesters in die Natriumäthylatlösung verschwanden die langen Nadeln des Esters sofort, indem sich eine pulverige Natriumverbindung absetzte. Der Zufluss des Bromesters hatte eine Wärmeentwicklung zur Folge. Neutrale Reaction trat sofort ein, nachdem die Masse einmal am Steigrohr zum Aufkochen gebracht worden war.

Nach dem Scheiden mit Wasser und Ausschütteln mit Aether wurde die wässrige Lösung eingedampft. Nach den Brombestimmungen (Volhard'sche Methode) enthielt dieselbe 7.42 g Brom an Natrium gebunden (ber. 8.0 g): es war also nur ein geringer Theil

[1]) C. A. Bischoff und C. Rach, diese Berichte **17**, 2784.
[2]) Diese Berichte **29**, 1279. [3]) Diese Berichte **29**, 1279.
[4]) Diese Berichte **29**, 1284.

des Natriums nicht in Reaction getreten. Dieser Nachweis ist wichtig, um dem Einwand begegnen zu können, der Acetylenester binde zwei Atome Natrium, die ungleich reagirten[1]).

Das nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibende Rohestergemisch betrug 50.5 g (ber. 48 g). Dasselbe erstarrte zum Theil. Eine quantitative Trennung der Krystalle war nicht gut möglich. 19.5 g derselben erwiesen sich bei der fractionirten Krystallisation aus Alkohol als ein Gemisch von Acetylentetracarbonsäureester (Schmp. 76°) und Dicarbintetracarbonsäureester (Schmp. 56°). Demnach hätte der gesuchte sechsbasische Ester nur noch in den öligen Mutterlaugen enthalten sein können. Von diesen wurden 23 g bei 20 mm rectificirt:

120—130° : 0.4 g	160—170° : 0.8 g	200—210° : 1.9 g
130—140° : 0.6 »	170—180° : — »	210—220° : 4.6 »
140—150° : 0.3 »	180—190° : 0.1 »	220—230° : 4.6 »
150—160° : 0.3 »	190—200° : 0.4 »	230—245° : 3.3 »

Rückstand: 1.7 g; mithin Verlust 4.0 g.

Der geringe Rückstand und Verlust zeigen, dass der sechsbasische Ester nicht etwa bei der Destillation zerstört wurde. Da der Hexamethylester bei 26 mm zwischen 250—255° übergeht, so war schon nach der Fractionstabelle der Hexaäthylester nicht in nennenswerther Menge entstanden. Die höchstsiedenden Antheile lieferten im Eisschrank noch Dicarbintetracarbonsäureester. Nur die Fraction 230—245° blieb auch nach längerem Stehen in der Kälte dickflüssig. Sie wurde schliesslich mit Alkali verseift. Aus der mit Salzsäure angesäuerten und eingedampften Masse zog Aceton eine geringe Menge einer Säure aus, die in Wasser leicht löslich war und beim Eindampfen mit conc. Salpetersäure nur theilweise oxydirt wurde. Aus diesem Rückstand, der Anfangs ölig war, konnten Krystalle isolirt werden, die nach dem Trocknen auf Thon bei 158° schmolzen und hiernach sowie nach ihrem sonstigen Verhalten Tricarballylsäure sein dürften. Danach hätte sich also eine allerdings sehr geringe Menge des sechsbasischen normalen Verkettungsproductes gebildet; der grösste Theil der Ingredienzien aber war der beabsichtigten Verkettung ausgewichen im Sinne der Gleichung:

$$2\begin{matrix}(C_2H_5O\,.\,CO)_2\,.\,\dot{C}\,.\,H\\(C_2H_5O\,.\,CO)_2\,.\,\dot{C}\,.\,Na\end{matrix} + 2\,Br\,.\,CH(CO\,.\,O\,C_2H_5)_2$$

$$= 2\,NaBr + 2\begin{matrix}(C_2H_5O\,.\,CO)_2\dot{C}H\\(C_2H_5O\,.\,CO)_2\dot{C}H\end{matrix} + \begin{matrix}\ddot{C}(COO\,C_2H_5)_2\\\ddot{C}(COO\,C_2H_5)_2\end{matrix}.$$

Der »räumliche Factor« war mithin bei den sub 1 und 2 beschriebenen Reactionen wieder einmal der entscheidende: ist »1—6«

[1]) C. A. Bischoff und C. Rach, Ann. d. Chem. 234, 66.

durch Methyl besetzt, so findet die normale Verkettung statt; stehen aber in »1—6« Aethylgruppen, so treten fast nur die »Ausweichproducte« auf.

Dieselben Collisionen, welche nach meiner Ansicht die Erzeugung des sechsbasischen Esters erschweren, finden sich auch in den Gebilden, die noch höherbasisch erscheinen[1]). Es war mir daher auf Grund meiner Hypothese sehr wahrscheinlich, dass auch jene Verkettungsprocesse, welche ich früher in kleinem Maassstabe durchführte, nicht normal verliefen, und dass die sieben- und mehrbasischen Ester keine einheitlichen Körper sind, trotz der guten Uebereinstimmung der Analysenresultate und der deutlich wahrnehmbaren Zunahme der Zähflüssigkeit. Die inzwischen gesammelten Erfahrungen liessen zwei Wege offen zur Entscheidung der eben aufgeworfenen Frage: a) Destillation der Ester im Vacuum, b) Verseifung derselben und Nachweis der Kettenlänge aus den Verseifungsproducten. Die Durchführbarkeit dieser Methoden erreicht in Bezug auf a) ihre Grenze schon bei dem siebenbasischen Ester. Nach b) hätte derselbe unter Abspaltung von Kohlensäure die beiden geometrisch-isomeren Butantetracarbonsäuren[2]), ($C_8H_{10}O_8$): Schmp. 236° und Schmp. 189° liefern müssen:

$$\begin{matrix} H\,.\,C(CO_2C_2H_5)_2 \\ C(CO_2C_2H_5)_2 \\ C(CO_2C_2H_5)_2 \\ H_2\,.\,C(CO_2C_2H_5) \end{matrix} + 7\,H_2O = 7\,C_2H_5OH + 3\,CO_2 + \begin{matrix} H_2C\,.\,COOH \\ H.C\,.\,COOH \\ H.C\,.\,COOH \\ H_2C\,.\,COOH \end{matrix}$$

Daneben aber musste regenerirtes Ausgangsmaterial: Tricarballylsäure, Schmp. 160°, ferner die zu erwartenden Ausweichproducte: Bernsteinsäure, Schmp. 185°, Fumarsäure und Maleïnsäure liefern. Die Trennung von sechs Säuren, von denen noch dazu je zwei im Verhältniss der gegenseitigen Umwandlung stehen, verursacht jedoch so viel Schwierigkeiten, dass man aus dem negativen Befund allein noch nicht berechtigt ist, die Frage zu verneinen, ob der erwartete siebenbasische Ester nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_2H_5O\,.\,CO \\ C_2H_5O\,CO\,.\,CH_2\,.\,C\,.\,CNa \\ C_2H_5O\,.\,CO \end{matrix}\begin{matrix} CO\,.\,OC_2H_5 \\ CO\,.\,OC_2H_5 \\ CO\,.\,OC_2H_5 \end{matrix} + \begin{matrix} \\ Br\,.\,C\,.\,H \\ \\ \end{matrix}\begin{matrix} CO\,.\,OC_2H_5 \\ \\ \\ \end{matrix}$$

$$= NaBr + \begin{matrix} C_2H_5O\,.\,CO\,.\,CH_2\,.\,C\,.\,(CO\,.\,OC_2H_5)_2 \\ C\,.\,(CO\,.\,OC_2H_5)_2 \\ HC\,.\,(CO\,.\,OC_2H_5)_2 \end{matrix}$$

entstand.

---

[1]) Diese Berichte 21, 2116.

[2]) Auwers und Jacob, diese Berichte 27, 1114, 1126.

6. Natriumpropargylpentacarbonsäurepentäthylester und Brommalonsäurediäthylester.

Verwendet: 3.6 g Natrium, 36 g Aethylalkohol, 63 g Propargylester (Sdp. 230—240° bei 12 mm)[1]) reagirten unter Kühlung mit 37.5 g Bromester sofort neutral.

Ausbeute 95 g Rohöl, ber. 88 g. Es musste also ein Theil des Bromesters nicht in Reaction getreten sein. Die Richtigkeit dieser Annahme wird aus der folgenden Fractionstabelle (b = 13 mm) bestätigt.

I. —160°: 8.5 g	IV. 200—210°: 7 g	VII. 230—240°: 35.0 g
II. 160—180°: 3.0 »	V. 210—220°: 12.2 »	Rückstand: 1.1 »
III. 180—200°: 4.1 »	VI. 220—230°: 13.4 »	Verlust: 10.7 »

Bei 235° begann Zersetzung unter Kohlensäureentwicklung: das vorgelegte Barytwasser wurde gefällt. Die Gasentwicklung war so stark, dass das Manometer auf Atmosphärendruck stieg.

Die ersten Fractionen enthielten Brom und rochen nach Brommalonester. Da der regenerirte Propargylpentacarbonsäureester im Vacuum unzersetzt siedet, so muss die beobachtete Zersetzung wohl vom siebenbasischen Ester herrühren. Er kann also auf diesem Wege nicht von den Nebenproducten getrennt werden. Aus den Fractionen III—VI wurden 3 g Dicarbintetracarbonsäureester (Schmp. 53°) isolirt. Die Fraction VII lieferte bei der Verseifung ein Säuregemisch, welches nicht vollständig aufgearbeitet werden konnte. Absoluter Aether entzog eine gegen 132° schmelzende Säure. Ausserdem wurde eine aus heissem Wasser in warzenförmig angeordneten Aggregaten krystallisirende Säure beobachtet, welche über 200° ohne zu schmelzen sublimirte und die ich für Fumarsäure halte.

Bei einer Wiederholung des Versuches wurden die Ingredienzien in der Wärme zusammengebracht und das, wie üblich, isolirte Rohöl im Vacuum (b = 10 mm) nur bis auf 170° erhitzt, da bei dieser Temperatur schon das Steigen des Druckes den Beginn der Zersetzung anzeigte. Man kann also den siebenbasischen Ester auch nicht dadurch isoliren, dass man nur die Nebenproducte (die ja quantitativ die Hauptmenge ausmachen) abdestillirt. Im Rückstand wurde wieder Dicarbintetracarbonester nachgewiesen. Die Verseifung der öligen Masse durch Salzsäure lieferte Tricarballylsäure Schmp. 160°.

Analyse: Ber. für $C_6H_8O_6$.

Procente: C 40.91, H 4.55.

Gef. » » 40.52, » 4.56.

Sie entstammt dem regenerirten Ausgangsester. Von dieser Säure wurde eine zweite durch Ausziehen mit Aether getrennt. Da die-

[1]) siehe oben sub 3.

selbe schlecht krystallisirte, wurde sie mit Ammoniakwasser neutralisirt, die Lösung durch Bleiacetat gefällt, das Bleisalz durch Schwefelwasserstoff zerlegt und das Filtrat vom Schwefelblei auf dem Wasserbad eingedampft. Der Rückstand war farblos und schmolz nach dem Waschen mit kaltem Aether bei 143° unter Kohlensäureentwicklung. Vermutlich liegt hier Isallylentetracarbonsäure[1]) vor.

$$HO\,CO\,.\,CH_2\,.\,\overset{\overset{COOH}{|}}{C}\,.\,CH_2\,.\,COOH = C_7H_8O_8$$
$$\underset{COOH}{|}$$

Analyse: Ber. für $C_7H_8O_8$.

Procente: C 38.18, H 3.63.

Gef. » » 37.90, » 4.65.

Ber. für $C_8H_{10}O_8$. (Butantetracarbonsäure).

Procente: C 41.03, H 4.27.

Die im Vorstehenden beschriebenen Versuche, deren Ausführung ich zum Theil Hrn. Schneider zu danken habe, zeigen, dass die Grenze erreicht ist, über welche hinaus eine quantitative Aufklärung der Verkettungserscheinungen bei Malonestercombinationen nicht mehr möglich ist. Meine nächste Abhandlung wird zeigen, dass auch Verkettungsversuche, welche mit dem Diäthyldisulfonmethan (I), einem dem Malonester (II) ähnlichen Körper:

I. $\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix} SO_2\,.\,C_2H_5 \\ SO_2\,.\,C_2H_5 \end{matrix}$ II. $\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix} CO_2\,.\,C_2H_5 \\ CO_2\,.\,C_2H_5 \end{matrix}$

angestellt wurden, abnorm verlaufen können.

---

309. Victor Fritz: Darstellung des Diphenacyls.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 26. Juni.)

In einer früheren Mittheilung[2]) habe ich eine Bildungsweise von Diphenacyl aus Bromdiphenacyl, welch letzteres aus Bromacetophenon durch alkoholische Natronlauge leicht erhalten wird, beschrieben.

Die Reduction des Bromdiphenacyls zum Diketon wurde damals in Alkohol mit Zinkstaub ausgeführt; man gelangte direct zu einem bromfreien Product, allein die Ausbeute betrug nie mehr als 20 pCt. der Theorie. Spätere Versuche, die mit verschiedenen Reductionsmitteln angestellt wurden, zeigten nun, dass bei Anwendung von Magnesiumpulver die Bildung des Diphenacyls viel glatter verläuft,

---

[1]) C. A. Bischoff, Ann. d. Chem. 214, 63.

[2]) Diese Berichte 28, 3033.

indem durchschnittlich 70 pCt. der theoretischen Menge erhalten werden. Man verfährt zweckmässig folgendermaassen:

1 Th. Bromdiphenacyl wird in 50 Th. 96proc. Spiritus gelöst und mit 2—3 Th. Magnesiumpulver 3 Stunden gekocht; die filtrirte Lösung wird auf $^1/_3$ ihres Volumens eingedampft und in der Kälte der Krystallisation überlassen. Das Diphenacyl scheidet sich in schwach gelb gefärbten Nadeln ab.

Allerdings ist dieses Product nicht ganz frei von Brom; nach einer Bestimmung enthielt es noch 0.8 pCt. Halogen. Es gelingt zwar durch energische Reduction auch die letzten Reste der Bromverbindung zu zerlegen, aber nur unter gleichzeitiger bedeutender Verringerung der Ausbeute; man unterbricht daher am besten die Operation, wie oben vorgeschrieben, wenn die Umsetzung nahezu vollendet ist, und reinigt das Rohproduct durch öfteres Umkrystallisiren aus wenig Alkohol; so erhält man immer noch 50 pCt. der Theorie an reiner Substanz.

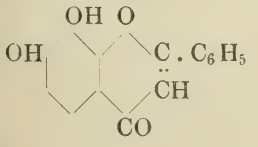
Zur Bereitung des Diphenacyls behandelten Paal und Kapf[1]) den Phenacylbenzoylessigäther, ein an sich schon theures Material, in alkoholischer Lösung mit Aetzkali; nach 8—10 Tagen hatten sich 26—32 pCt. der Theorie an Diketon gebildet; frühere Versuche, wie die von Claus und Werner[2]) ergaben noch ungünstigere Resultate. Die neue Darstellungsmethode ist deshalb durch Billigkeit und Ergiebigkeit den älteren Verfahren weit überlegen.

---

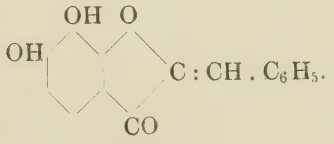
310. P. Friedlaender und H. Rüdt: Ueber Flavonderivate. II.

(Eingegangen am 25. Juni.)

Vor Kurzem[3]) berichteten wir über die Bildung einer Verbindung, welche durch Einwirkung von Benzaldehyd auf Chloracetopyrogallol, $C_6H_2(OH)_3CO\,CH_2Cl$, bei Gegenwart von Alkalien, oder aus Anhydroglycopyrogallol, $C_6H_2(OH)_2{<}^{O}_{CO}{>}CH_2$, durch Säuren oder Alkalien entsteht. Wir betrachteten dieselbe als ein Isomeres des Chrysins und hielten die Formel I für den wahrscheinlichsten Ausdruck ihrer Constitution:



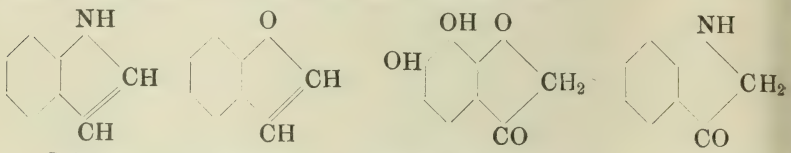
I.



II.

[1]) Diese Berichte 21, 3056.
[2]) Diese Berichte 20, 1374.
[3]) Diese Berichte 29, 878.

Wir möchten an dieser Stelle bemerken, dass noch ein anderes Schema (II) der Bildung und dem Verhalten der Substanz Rechnung trägt, halten aber die erste Formel (I) zunächst für die wahrscheinlichere. Wie sich das Cumaron in seiner Constitution und in manchen Reactionen dem Indol an die Seite stellen lässt,



Indol Cumaron Anhydroglycopyrogallol Indoxyl

so das Anhydroglycopyrogallol dem Indoxyl. Eine charakteristische Eigenschaft des letzteren ist nach den klassischen Untersuchungen von A. v. Baeyer[1]) die Fähigkeit, sich mit Aldehyden und Ketonen zu gefärbten Verbindungen, den sogen. Indogeniden, zu vereinigen, so mit Benzaldehyd zu einer gelb gefärbten Substanz, mit Isatin zu Indigroth (Indirubin). In der That reagirt nun auch Anhydroglycopyrogallol leicht mit Isatin.

Erhitzt man eine Lösung beider Körper (in molecularen Mengen) mit conc. Salzsäure, so scheiden sich nach kurzer Zeit reichliche Mengen rothbrauner amorpher Flocken aus, die sich aber durch vorsichtige Behandlung mit verdünntem Alkohol oder Essigsäure in kleine flache Nädelchen von derselben Nuance verwandeln lassen.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_9NO_5$.

Procente: C 65.08, H 3.05, N 4.72.

Gef. » » 65.2, » 3.4, » 4.3.

Ammoniak löst in der Kälte mit blauvioletter Farbe, die beim Erhitzen in Rothviolet umschlägt. Beim Erkalten tritt die ursprüngliche Nuance wieder ein. Mit Natronlauge entsteht eine grüne Lösung, aus der ein Ueberschuss grüne Flocken des Natronsalzes ausfällt. Auf chromgebeizte Wolle färbt die Substanz braunviolette Töne.

Ein Acetylderivat, durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat dargestellt, krystallisirt aus Alkohol oder Eisessig in gelbrothen Nadeln vom Schmelzpunkt 227° (ber. für $C_{16}H_6NO_5(COCH_3)_3$ N 3.32 pCt., gef. 3.40 pCt.).

Man könnte versucht sein, diese Verbindung nach Bildung und Eigenschaften als ein Dioxyindirubin aufzufassen, in welchem eine Imidgruppe durch Sauerstoff ersetzt ist und ihr folgende Formel zuzuschreiben:

$$(OH)_2C_6H_2<\begin{matrix}O\\CO\end{matrix}>C:\underset{\underset{CO\,.\,NH}{|}}{C}—\underset{|}{C_6}H_4.$$

[1]) Diese Berichte 16, 2196.

Es scheint uns jedoch wahrscheinlicher, auch hier die Bildung eines Pyronringes anzunehmen, wie bei der analogen Reaction des Benzaldehyds. Die Gründe, die uns veranlassen, für letzteres Product die Formel I eines Dioxyflavons beizubehalten, sind folgende:

Die Eigenschaften der Substanz stimmen hinreichend überein mit denen des Chrysins. Die Differenzen, die hinsichtlich der etwas gelberen Färbung der freien Verbindung, der sehr viel rötheren Nuance ihrer Salze und der Fähigkeit auf Beizen zu ziehen, bestehen, führen sich auf die Orthostellung der beiden Hydroxyle zurück. Sie sind nicht grösser, als sie z. B. zwischen Alizarin und isomeren Dioxyanthrachinonen beobachtet werden.

Gleich den natürlichen gelben Farbstoffen liefert auch das *o*-Dioxyflavon mit Mineralsäuren schön krystallisirende »Salze« (Additionsproducte), die schon durch Wasser in die Componenten gespalten werden. Ganz analog in dieser Hinsicht verhalten sich die Substitutionsproducte des *o*-Dioxyflavons, die sich bei Einwirkung von substituirten Benzaldehyden auf Chloracetopyrogallol bilden und über welche Hr. R. Löwy demnächst ausführlich berichten wird.

Ein weiteres Argument für die Flavonformel liegt unseres Erachtens in folgenden Beobachtungen: Ebenso wie Chloracetopyrogallol reagirt auch Bromresacetophenon, $C_6H_3(OH)_2COCH_2Br$, und Brompeonol, C_6H_3-4-(OCH_3)-2-(OH)-1-$COCH_2Br$, mit Aldehyden unter Bildung von schwerlöslichen gelben Condensationsproducten bei Gegenwart von Alkalien. Bromresacetophenon spaltet, wenn auch erst bei längerer Einwirkung von Alkalien, Bromwasserstoff ab und geht in ein indoxylartiges inneres Anhydrid über, aus welchem sich mit Aldehyden dieselben Verbindungen darstellen lassen, wie aus dem Bromproduct. Brompeonol zeigt eine derartige innere Condensation aber nicht mehr und es ist deshalb unwahrscheinlich, wenn auch nicht ganz ausgeschlossen, die intermediäre Bildung eines derartigen Körpers bei der gleichzeitigen Einwirkung von Alkalien und Aldehyden anzunehmen. Ohne eine derartige Annahme ist aber die Entstehung von Körpern der Formel II kaum verständlich.

Wir betrachten daher auch diese Verbindungen bis auf Weiteres als Oxy- resp. Methoxyflavone. Sie sind weniger gefärbt als die *o*-Dioxyflavone und färben nicht auf Beizen. Die Oxyflavone aus Resacetophenon lösen sich in Alkalien nicht rothviolet sondern gelb, die Methoxyderivate sind wie zu erwarten in Alkalien unlöslich. Die als Ausgangsmaterial für diese Synthesen benutzten, in der Seitenkette bromirten Resacetophenonderivate sind bisher nicht beschrieben. Die Methode von Nencki, Einwirkung von Chlor- oder Bromessigsäure und Chlorzink oder Phosphoroxychlorid, lässt beim Resorcin im Stich[1]), liefert übri-

[1]) Dzierzgowski, diese Berichte **27**, 1983.

gens auch beim Acetopyrogallol keine gute Ausbeute. Man ist auf Bromirung von Resacetophenon angewiesen und wir geben hierüber schon heute einige Resultate einer noch nicht abgeschlossenen Untersuchung, mit deren Ausarbeitung Hr. Brüll im hiesigen Laboratorium derzeit noch beschäftigt ist, da inzwischen auch von anderer Seite die Bromirung von Resacetophenonderivaten angekündigt ist.

Ein Ersatz von Wasserstoff in der Seitenkette durch Brom erfolgt beim Resacetophenon erst nach völliger Acetylirung der Hydroxylgruppen. Andernfalls entstehen zunächst kernbromirte Producte, die erst bei weiterem Bromiren ω-Bromderivate liefern. Nun bildet sich eine Monoacetylverbindung schon bei gelinder Einwirkung von Essigsäureanhydrid. Bei energischerem Acetyliren mit Natriumacetat entstehen aber nach Y. Tahara[1]) complicirtere Condensationsproducte, auf die wir noch zurückkommen, da wir die von Tahara gegebene Constitutionsformel keinesfalls für richtig halten. Diacetylresacetophenon erhält man durch Erhitzen von Resacetophenon mit Essigsäureanhydrid im Rohr auf 165°. Es krystallisirt in schönen farblosen Nadeln vom Schmp. 38° und unterscheidet sich dadurch von der Monoacetverbindung, dass es von Eisenchlorid in verdünnter alkoholischer Lösung nicht violet gefärbt wird. Durch Einwirkung von 1 Mol. Brom in eisessigsaurer Lösung in der Wärme entsteht ein Bromderivat, dessen Reinigung bei Sommertemperatur auf Schwierigkeiten stösst und das wir vorläufig direct weiter verarbeitet haben. Es besteht jedenfalls der überwiegenden Menge nach aus $C_6H_3(OCOCH_3)_2COCH_2Br$. Durch längeres Kochen allmählich zugesetzter Sodalösung geht es fast vollständig in Lösung. Säuren fällen daraus eine bromfreie Verbindung, die nach passender Reinigung aus Wasser in ziemlich schwerlöslichen weissen Nädelchen erhalten wird, die bei 243° unter Zersetzung schmelzen und die Zusammensetzung $C_8H_6O_3$

Analyse: Ber. Procente: C 64.0, H 4.0.
Gef. » » 63.83, » 4.42.

und vermuthlich die Formel $C_6H_3(OH)<\overset{O}{\underset{CO}{}}>CH_2$ besitzen.

Die Substanz reagirt durchaus analog dem Anhydroglycopyrogallol. Mit Aldehyden vereinigt sie sich sowohl beim Erwärmen mit Säuren wie mit Alkalien zu schwach gelb gefärbten, gut krystallisirenden Verbindungen, welche nach der Gleichung

$$C_8H_6O_3 + COH \cdot C_6H_5 = C_{15}H_{10}O_3 + H_2O$$

entstehen. Dargestellt wurden die Substanzen aus Benzaldehyd, Furfurol, substituirten Benzaldehyden, z. B. Protocatechualdehyd. Letztere unterscheidet sich vom Fisetin in der Zusammensetzung

[1]) Diese Berichte 25, 1292.

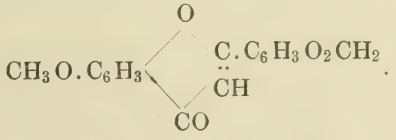
durch das Fehlen einer Hydroxylgruppe. Die alkalischen Lösungen sind gelb bis braungelb gefärbt. Die Acetylproducte sind fast durchgängig farblos.

Führt man das in analoger Weise dargestellte Acetylpeonol durch Behandeln mit Brom in Eisessig oder Schwefelkohlenstoff in Bromderivate über, so resultirt stets ein Gemisch von im Kern und in der Seitenkette bromirten Producten, die durch ihre verschiedene Löslichkeit getrennt werden können. Die Verbindung

$$C_6H_3(OCH_3)OCOCH_3COCH_2Br$$

ist die leichter lösliche. Schmp. 86—87°. (ber. Br 27.87, gef. 27.97).

Die Condensationsproducte mit Aldehyden, die sich quantitativ bilden, sind sehr schwach gelblich gefärbt und in Alkalien unlöslich. Wir betrachten sie vorläufig als Methoxyflavonderivate, z. B. das schön krystallisirende Product vom Schmp. 175° aus Piperonal als



Analyse: Ber. für $C_{17}H_{12}O_5$.

Procente: C 68.92, H 4.05.

Gef. » 68.33, » 4.23.

Aehnliche Producte entstehen mit zahlreichen anderen fetten und aromatischen Aldehyden.

Ein neben obigem Bromproduct im Kern bromirtes Monobrompeonol schmilzt bei 161.5°. Durch weiteres Bromiren in Eisessig mit 1 Mol. Brom entstehen weitere Dibromderivate, von denen eines ebenfalls ein Bromatom in der Seitenkette enthält und mit Aldehyden in bromirte Derivate übergeht, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist.

Die oben skizzirten Versuche legen die Frage nahe (welche den Ausgangspunkt dieser Untersuchung bildete), ob Verbindungen existenzfähig resp. darstellbar seien, welche an Stelle der Imidgruppe des Indigblaus Sauerstoff enthalten, also nach der Formel

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\O\end{matrix}>C : C<\begin{matrix}CO\\O\end{matrix}>C_6H_4$$

zusammengesetzt sind resp. sich davon ableiten.

Nach den bisherigen Erfahrungen sollten derartige Verbindungen ebenfalls gefärbt sein (vermuthlich roth) und eine sehr viel geringere Stabilität zeigen als Indigo. Der Zusammenhalt sauerstoffhaltiger fünfatomiger Ringe ist offenbar ein geringerer als der stickstoffhaltiger und wird in noch höherem Grade von dem Eintritt von Sauerstoffatomen sowohl in den Benzolkern wie in das Ringsystem beeinflusst.

So spaltet *o*-Oxyphenylglyoxylsäure im Gegensatz zu Isatinsäure nicht mehr Wasser ab. Bei Chloracetopyrogallol erfolgt die Ringschliessung schon beim Kochen mit Wasser, bei dem analogen Bromresacetophenon anscheinend sehr viel schwieriger.

Aus *p*-Methoxy-*o*-oxyacetophenonbromid gelang es uns bisher überhaupt nicht, in der gewünschten Weise Bromwasserstoff abzuspalten. Es scheint deshalb durchaus nicht sicher, ob bei einem nicht substituirten stickstofffreien Indigo der genügende Zusammenhalt des Ringsystems vorhanden sein wird. Bei einigen Substitutionsproducten haben wir indessen Andeutungen über die Bildung dieser Verbindungen und hoffen Näheres darüber bringen zu können.

Wien, Technologisches Gewerbemuseum.

---

311. E. Diepolder: Ueber 3 Nitro-*p*-oxybenzoësäure und 3 Amino-*p*-oxybenzoësäure.

(Eingegangen am 26. Juni.)

Für die Darstellung der 3 Nitro-*p*-oxybenzoësäure finden sich in der Literatur zwei Angaben, die erste rührt von Barth[1]), die zweite von Deninger[2]) her. Die von Barth herrührende Methode ist die einfachste und beste, man löst darnach *p*-Oxybenzoësäure in einem Gemisch von 1 Vol. Salpetersäure und 6 Vol. Wasser auf; man muss dabei erwärmen, indem sonst eine Reaction überhaupt nicht eintritt; erhitzt man dabei längere Zeit auf höhere Temperatur, so entsteht 1.2.4-Dinitrophenol unter Entwicklung von Kohlensäure, indem an die Stelle der Carboxylgruppe eine Nitrogruppe tritt.

Bei dem von Deninger angegebenen Verfahren kann diese Nebenreaction überhaupt nicht vermieden werden, indem dabei immer Dinitrophenol entsteht. Nach dieser Methode giesst man verdünnte erwärmte Schwefelsäure zu einem Gemisch von *p*-Oxybenzoësäure, Natriumnitrit und Wasser und erwärmt schliesslich auf dem Wasserbade.

Die Reinigung der so erhaltenen Rohproducte durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser ist mit beträchtlichen Verlusten verbunden. Das Rohproduct wurde daher auf das von Barth bereits beschriebene schwer lösliche rothe Baryumsalz verarbeitet. Die Darstellung des letzteren geschah durch Auflösen des Rohproducts in verdünntem Ammoniak; diese Lösung wurde so lange im Sieden erhalten, bis der Geruch nach Ammoniak sehr schwach geworden war, und dann mit einem Ueberschuss von Baryumchloridlösung versetzt, das rothe Baryumsalz schied sich dann sogleich aus. Wurde die Darstellung

[1]) Zeitschr. f. Chem. 1866, 647. [2]) Journ. prakt. Chem. [2] 42, 552.

des Rohproducts nach dem Verfahren von Deninger bewirkt, so krystallisirte beim Erkalten aus der Mutterlauge Dinitrophenolammoniak in schönen langen Nadeln aus, wurde nach der Vorschrift von Barth verfahren, so war dies nur unten den bereits oben erwähnten Umständen der Fall. Obwohl Baryumchlorid im Ueberschuss vorhanden war, setzte sich das Dinitrophenolammoniak doch nicht mit demselben um, selbst wenn gekocht oder längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt wurde, bei längerem Stehen erfolgt diese Umsetzung und es werden dann körnige Kryställchen des Baryumsalzes erhalten.

Dinitrophenolammoniak ist noch nicht beschrieben, es bildet broncefarbige lange, wasserhaltige Nadeln. Die Wasserbestimmung durch Trocknen bei höherer Temperatur gelang nicht, da schon bei längerem Erhitzen auf 110° ein Theil der Substanz in kleinen gelben Rhomben sublimirte.

Die Analyse der zurückgebliebenen Substanz ergab:

Ber. Procente: C 35.82, H 3.48.
Gef. » » 36.05, » 3.99.

Das Salz schmilzt, während ein Theil sublimirt, bei ca. 220°. Es ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich. Aus der heissen wässrigen Lösung krystallisirt auf Zusatz von Mineralsäuren Dinitrophenol vom Schmp. 114°.

Aus der eingeengten Mutterlauge obiger Körper krystallisirt ein saures Baryumsalz der 3-Nitro-*p*-oxybenzoësäure von der Zusammensetzung $(OH . NO_2 . C_6H_3 . COO)_2Ba + 4H_2O$.

Analyse: Ber. Procente: H_2O 12.56, Ba 23.90.
Gef. » » 12.58, 12.57, » 23.34, 23.24.

Das Salz krystallisirt aus heissem Wasser in schönen gelben glänzenden Blättern oder flachen, keilförmigen Krystallen, beim Erhitzen werden sie unter Beibehaltung ihres Glanzes und ihrer Form schön orangeroth und zeigen bei 160° schon deutlichen Geruch nach *o*-Nitrophenol.

Dieses Salz entsteht, weil das neutrale Ammoniaksalz der 3 Nitro-*p*-oxybenzoësäure in siedender wässriger Lösung allmählich in ein saures Salz übergeht, welches sich dann mit Baryumchlorid in normaler Weise umsetzt, denn als eine Lösung der 3 Nitro-*p*-oxybenzoësäure auf dem Wasserbade mit überschüssigem Ammoniak eingedampft wurde, blieb ein weisses Salz, welches sich in Wasser wieder mit gelber Farbe löste und mit Baryumchlorid nur das obenbeschriebene gelbe saure Baryumsalz gab.

3 Amino-*p*-oxybenzoësäure.

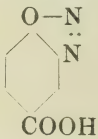
Die Säure wurde ebenfalls schon von Barth erhalten. Die Reduction der 3 Nitro-*p*-oxybenzoësäure ist leicht in üblicher Weise mit Zinn und Salzsäure zu bewirken. Ein für die meisten Zwecke

hinreichend reines Hydrochlorid der Aminosäure erhält man durch Reduction des Rohproducts der Nitrirung nach Barth; wenn der Nitrokörper gelöst ist, fügt man so viel heisses Wasser zu, dass in der Hitze alles gelöst bleibt. Aus der filtrirten Lösung scheiden sich beim Abkühlen fast weisse, wohlausgebildete Kryställchen des Hydrochlorids der Aminosäure ab, welche man absaugt und mit verdünnter Salzsäure, in welcher sie schwer löslich sind, wäscht. Im Filtrat finden sich nur ganz geringe Mengen.

Das Acetat der 3Amino-*p*-oxybenzoësäure ist in Wasser schwer löslich und wird leicht aus der wässrigen Lösung des Hydrochlorids mit Natriumacetat erhalten. Es krystallisirt aus Wasser in schönen flachen Rhomboëdern und giebt bei der trocknen Destillation ziemlich glatt *o*-Aminophenol.

Einwirkung von salpetriger Säure auf 3Amino-*p*-oxybenzoësäure.

3 g Hydrochlorid der Aminosäure wurden in 150 ccm Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und mit einer wässrigen Lösung von 1.2 g Natriumnitrit versetzt. Die rothgelb gewordene Flüssigkeit erstarrte bald zu einem Brei von gelben Nädelchen, welche abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen wurden, sie waren dann rein. Es entsteht jedenfalls zunächst 3Diazo-*p*-oxybenzoësäure, welche sich aber sogleich in das Diazooxyd von folgender Formel verwandelt:



Analyse: Ber. Procente: N 17.07.
Gef. » » 17.05.

Der Körper färbt sich beim Erhitzen über 110° dunkler und verpufft bei 116—121°, je nachdem man langsamer oder schneller erhitzt. Er ist ziemlich schwer löslich in Alkohol und Eisessig, sehr schwer löslich in Aether, Benzol und Ligroïn; löst sich leicht in Natronlauge mit grüner und in Natriumcarbonatlösung mit rothgelber Farbe, erstere Lösung giebt mit verdünnter Schwefelsäure schwarze, letztere rothe Flocken. Es gelang nicht die Substanz umzukrystallisiren, gegen Licht ist sie auch empfindlich; in der Sonne wird sie sogleich roth. Die Diazogruppe konnte nicht gegen Hydroxyl ausgetauscht werden.

Oxydation der 3Amino-*p*-oxybenzoësäure.

5 g Hydrochlorid wurden in 500 ccm Wasser gelöst, möglichst in einer Kältemischung abgekühlt und mit 50 ccm einer fünfprocentigen Kaliumbichromatlösung, enthaltend 4 Moleküle Schwefelsäure, welche

gleichfalls gekühlt war, versetzt. Die Flüssigkeit färbte sich zunächst schön dunkelroth, dann schwarzbraun, sie wurde filtrirt und ausgeäthert. Das Oxydationsproduct ist schwer löslich in Aether, beim Stehen der ätherischen Lösung scheidet sich oft ein Theil als braunrothe undeutlich krystallinische Masse an den Wänden des Gefässes ab. Die Ausbeute ist sehr gering, aus 10 g Salz erhält man ca. 0.3 g Rohproduct. Arbeitet man in neutraler oder essigsaurer Lösung, so erhält man einen dunkelgrünen, fast schwarzen Niederschlag, aus welchem nur amorphe Substanzen zu gewinnen waren. Auch mit anderen Oxydationsmitteln und unter anderen Bedingungen war kein besseres Resultat zu erzielen.

Das Oxydationsproduct ist sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; aus siedendem Benzoësäureäthylester werden Nadeln erhalten. Uebergiesst man das Oxydationsproduct mit ziemlich starkem Ammoniak, so löst es sich auf und nach kurzer Zeit fallen hellrothe Flocken aus, diese wurden mit kaltem Wasser, in welchem sie schwer löslich sind, sorgfältig gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Der Körper lässt sich zwar aus heissem Wasser umkrystallisiren, doch wurde wegen der geringen Menge davon Abstand genommen.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{11}N_3O_4$.

Procente: C 57.14, H 4.03, N 15.38.

Gef. » » 57.10, » 4.50, » 15.27.

Die Substanz hinterliess 0.55 pCt. weissen Rückstand, die obigen Zahlen sind auf aschefreie Substanz berechnet.

Der Körper ist das Ammoniaksalz einer Säure, welche zugleich auch eine schwache Base ist, denn setzt man zu der wässrigen Lösung des Ammoniaksalzes Essigsäure, so wird sie unter Abscheidung dunkelrother Flocken farblos, setzt man zu dieser Flüssigkeit verdünnte Schwefelsäure, so gehen die Flocken wieder mit rother Farbe in Lösung. Das Ammoniaksalz schmilzt bei 300° noch nicht.

Kalksalz: Dasselbe wird leicht gewonnen, wenn eine heisse wässrige Lösung des Ammoniaksalzes mit Chlorcalciumlösung versetzt wird; es scheidet sich sofort aus und bildet kleine dunkelrothe Nädelchen, welche so gut wie unlöslich in Wasser sind.

Analyse: Das lufttrockne Salz verlor bei ca. 140° (erst bei dieser Temperatur entweicht alles Wasser) 13.74 pCt. an Gewicht, während 5 Mol. H_2O 14.06 pCt. erfordern.

Ber. für $(C_{13}H_7N_2O_4)_2Ca$.

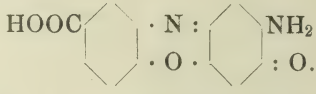
Procer : Ca 7.27.

Gef. » » 7.14.

Von O. Fischer und O. Jonas[1]) wurde bei der Oxydation von o-Amidophenol ein Körper erhalten, welchem der hier beschriebene

[1]) Diese Berichte 27, 2785.

ganz analog ist, und es wurde hervorgehoben, dass die *o*-Amidophenole, bei der Oxydation, unverkennbar die Tendenz zeigen, zu 2 Molekülen zusammenzutreten unter Bildung eines Phenoxazinringes; auch bei der Oxydation der 3-Amino-*p*-oxybenzoësäure treten 2 Moleküle zusammen, wobei eine Carboxylgruppe abgespalten wird; der Substanz kommt folgende Formel zu:



Man könnte sie als Aminophenoxazoncarbonsäure bezeichnen.

Dass die Substanz nicht etwa eine Imido- und eine Hydroxylgruppe enthält, geht schon aus den Analysen des Ammoniak- und des Kalksalzes hervor; das Silbersalz war leider nicht zu erhalten, da die Silberlösung reducirt wurde, doch wurde dieser Nachweis noch durch Titration versucht. Zu diesem Zweck wurde aus der wässrigen Lösung des Ammoniaksalzes die Säure durch Essigsäure abgeschieden, bis zur neutralen Reaction mit heissem Wasser ausgewaschen und bei 110° getrocknet; die Substanz schmilzt bei 300° noch nicht.

1. 0.2336 g in ca. 30 ccm Wasser erforderten 13.7 ccm $\frac{n}{10}$-Kalilauge, die Flüssigkeit zeigte dann gegen Lakmuspapier deutlich alkalische Reaction; für einbasische Säure hätten 9.1 ccm verbraucht werden sollen.

2. 0.1669 g in ca. 50 ccm Wasser verbrauchten 8.2 ccm $\frac{n}{10}$-Kalilauge statt 6.48 ccm.

Leider ist der Endpunkt der Reaction sehr schwer wahrzunehmen, da die Flüssigkeit intensiv gefärbt ist, daher erklärt sich der bedeutende Mehrverbrauch; beim zweiten Versuch wurde die Flüssigkeit stärker verdünnt, wobei das Ende der Reaction früher wahrgenommen wurde. Die Resultate genügen aber vollkommen, indem sie die oben aufgestellte Formel beweisen.

Das Baryumsalz, in gleicher Weise wie das Kalksalz dargestellt, bildet hellrothe mikroskopische Nädelchen.

Diese Arbeit wurde im Laboratorium und auf gütige Veranlassung des Hrn. Prof. Dr. O. Fischer in Erlangen begonnen und im Privatlaboratorium zu Ende geführt; ich spreche Hrn. Prof. Dr. O. Fischer, auch an dieser Stelle, für die mir stets im reichsten Maasse gewährte Hülfe meinen herzlichsten Dank aus.

Regensburg, den 24. Juni 1896.

312. O. Bleier: Ueber gasanalytische Apparate.

(Eingegangen am 22. Juni.)

III. Abhandlung [1]).

I.

Seit langer Zeit ist man bemüht, Orsat's Apparat zu einem Universalapparat für die Gasanalyse auszugestalten [2]). In einer früheren Abhandlung [3]) habe ich gezeigt, warum diese Bestrebungen bisher keinen Erfolg gehabt haben. Dagegen könnte man bei dem in der genannten Abhandlung von mir beschriebenen Apparate, ohne die Genauigkeit der Resultate zu beeinträchtigen, an die bereits vorhandenen Absorptionspipetten noch eine Reihe anderer Absorptionspipetten und Verbrennungsapparate anschliessen; man müsste dann für jede zweite Pipette einen Dreiweghahn und für die dazwischen liegenden einfache Glashähne, oder Quetschhähne anbringen. Trotzdem glaube ich von der Construction eines so complicirten Apparates absehen zu sollen, weil eine unbedeutende Modification des von mir beschriebenen Apparates genügt, um denselben mit Gaspipetten in Verbindung bringen zu können. (Dies empfiehlt sich umsomehr, als durch die im zweiten Theile der vorliegenden Abhandlung beschriebene Modification der Hempel'schen Gaspipetten das Arbeiten mit denselben ausserordentlich bequem wird). Zu diesem Zwecke dient die unmittelbar vor dem Dreiweghahn *h*, Fig. 1, vertical nach oben abzweigende Capillare, auf welche ein Schlauchstückchen aufgesteckt ist, welches für gewöhnlich mit einem Glasstäbchen verschlossen ist. Wenn nun die Analyse innerhalb des Apparates vollendet ist, ersetzt man das Glasstäbchen durch einen Quetschhahn und steckt die Capillare einer Gaspipette in das Schlauchstückchen ein; das Weitere ist selbstverständlich.

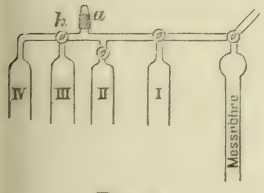


Fig. 1.

Der in Fig. 1 abgebildete Apparat zeigt noch eine andere Abänderung gegenüber dem in diesen Berichten 29, 260 beschriebenen Apparat. Zur Absorption des Kohlenoxydes kommen hier zwei Gaspipetten, *III* und *IV* in Anwendung [4]), von denen die erste mit ammoniakalischem, die zweite mit salzsaurem Kupferchlorür gefüllt ist. Das letztere dient dazu, neben den letzten Spuren des Kohlenoxyds die Ammoniakdämpfe zu absorbiren. Der Nachtheil der salzsauren

[1]) Vergl. diese Berichte **28**, 2423 und **29**, 260.

[2]) Ferd. Fischer, Dingler polyt. Journ. **258**, 28; G. Lunge, Chemiker-Ztg. 1882, 262; Wilh. Thörner, Chemiker-Ztg. 1891, 768.

[3]) Diese Berichte **29**, 262.

[4]) Vergl. H. Drehschmidt, diese Berichte **20**, 2752 und **21**, 2158.

Lösung gegenüber der ammoniakalischen kommt nämlich bei der frischen Lösung in *IV* wenig in Betracht, weil dieselbe nur Spuren von Kohlenoxyd zu absorbiren hat. Die Flüssigkeit muss in den beiden Gaspipetten bis nahe an dem Dreiweghahn *h* stehen.

Der vorliegende Apparat ermöglicht eine genaue und vollständige Analyse sämmtlicher Gasgemische. Man benöthigt hierzu nur diejenigen Gaspipetten, welche in dem Apparate selbst nicht enthalten sind, während man sonst neben Orsat's Apparat noch eine Gasbürette mit sämmtlichen dazugehörigen Gaspipetten besitzen muss.

II.

Um die kostspieligen und zerbrechlichen doppelten Hempel'schen Gaspipetten durch einfache zu zersetzen und das Arbeiten mit denselben zu vereinfachen, habe ich dieselben in folgender Weise modificirt.

Das Glasrohr *a*, Fig. 2, welches zum Füllen dient und gewöhnlich geschlossen bleibt, hat einen seitlichen Ansatz, auf welchen ein Kautschukballon *b*, aufgesetzt ist; die durch den Glashahn *h* absperrbare Capillare ist durch ein Schlauchstück *c* mit einer rechtwinklig abgebogenen Capillare verbunden. Bei der Handhabung der Pipette füllt man durch einen Druck auf den Kautschukballon die Capillare mit der Flüssigkeit und steckt das Ende der Capillare in das Schlauchstückchen, welches auf die Capillare *a*, Fig. 1, aufgesetzt ist. Man braucht also das Anfüllen der Capillare der Pipette nicht durch Hineinblasen zu bewirken. Auch das Anstecken einer mit Wasser gefüllten Verbindungscapillare entfällt.

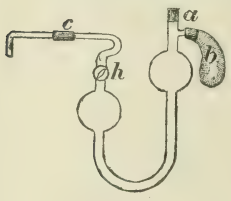


Fig. 2.

---

313. H. Kiliani und J. Schäfer: Ueber Quercit.

(Eingegangen am 29. Juni.)

Nachdem Prunier[1]) gefunden hatte, dass der Quercit durch Erhitzen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure zu Benzol reducirt werden kann, stellte bekanntlich Kanonnikow[2]) auf Grund dieser Beobachtung sowie der von ihm vorgenommenen Bestimmung des Molekularbrechungsvermögens folgende Constitutionsformel für den Eichelzucker auf:

$$CH_2<\begin{matrix}CHOH\,.\,CHOH\\CHOH\,.\,CHOH\end{matrix}>CHOH.$$

[1]) Ann. Chim. Phys. [5] 15, 1. [2]) Beilstein, Hdb. 2. Aufl., I. 284.

Von dieser Auffassung ausgehend, behandelten sodann Kiliani und Scheibler[1]) den Quercit mit concentrirter Salpetersäure, in der Hoffnung, zu ähnlichen Producten zu gelangen, wie sie Maquenne[2]) kurz vorher aus dem Inosit gewonnen hatte. Ueberraschender Weise wurden aber dabei Schleimsäure und Trihydroxyglutarsäure erhalten, was Veranlassung gab, Zweifel an der Richtigkeit von Kanonnikow's Formel zu äussern.[3])

Wir haben nun versucht, neue Beiträge zur Aufklärung der Constitution des Quercits zu liefern, einerseits, indem wir letzteren der Oxydation durch Kaliumpermanganat unterwarfen, andererseits, indem wir Brom bei Gegenwart von Wasser auf denselben einwirken liessen.[4]) Im ersteren Falle durfte man, wenn Kanonnikow's Auffassung der Wahrheit entsprach, mit Bestimmtheit die Bildung von Malonsäure erwarten; im zweiten dagegen erschien die Entstehung eines einfachen oder eines Doppel-Ketons möglich. Dieses sollte durch Kuppelung mit Blausäure zu einer ein- bezw. zweibasischen Säure führen, deren Constitution ohne Schwierigkeit zu ermitteln sein dürfte und somit Rückschlüsse auf jene des Quercits gestatten würde.

Leider waren unsere Bemühungen nur in ersterer Hinsicht von Erfolg begleitet. Bei den zuletzt erwähnten Versuchen stiessen wir auf sehr grosse, augenblicklich nicht überwindbare Schwierigkeiten.

Oxydation durch Kaliumpermanganat. Versetzt man eine heiss bereitete und wieder völlig erkaltete Lösung von Quercit in Wasser (1 : 100) mit Permanganat (1 : 30), so beginnt die Reduction des letzteren erst nach etwa einer Stunde, verläuft aber dann bei weiterer Zugabe des Oxydationsmittels sehr rasch und energisch, so dass ein scharfes Ende der Reaction nicht zu erkennen ist. Wir unterbrachen deshalb den Versuch, nachdem auf 1 Theil Quercit 4 Theile Permanganat verbraucht worden waren. Nach erfolgter Filtration wurde die schwach gelb gefärbte Lösung mit Salzsäure genau neutralisirt und mit Chlorcalcium versetzt. Der gebildete pulvrige Niederschlag bestand lediglich aus oxalsaurem Kalk. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit wurde durch Eindampfen ziemlich weit concentrirt, mit Salzsäure übersättigt und sehr oft mit Aether geschüttelt. Dieser hinterliess beim Verdunsten eine zwar krystallisirbare, aber durch gelbe, klebrige Substanzen verunreinigte Säure. Dieselbe wurde zunächst in das Natriumsalz verwandelt, dessen mässig verdünnte wässrige Lösung mittels Blutkohle gereinigt und dann zum Theil mit Chlorbaryum, zum Theil mit Chlorcalcium versetzt. In

[1]) Diese Berichte **22**, 517. [2]) Ann. Chim. Phys. [6] **12**, 80.

[3]) l. c. S. 520.

[4]) Nach beiden Richtungen hin finden sich in der früheren Literatur über Quercit keinerlei Angaben.

beiden Fällen gewannen wir leicht krystallisirbare Salze, deren völlige Identität mit den bezüglichen Derivaten der Malonsäure insbesondere durch directen Vergleich festgestellt wurde.

Das Baryumsalz, ($C_3H_2O_4Ba + 2H_2O$), schied sich in sternförmig gruppirten Nadeln aus. Dieselben verloren bei 100° etwas mehr als 1 Mol. Wasser (ber. 6.5 pCt., gef. 7.5 pCt.) Für das theilweise entwässerte Salz berechnen sich 53.28 pCt. Baryum, gefunden wurden 52.49 pCt., entsprechend den Beobachtungen von Pinner und Bischoff[1]).

Das Kalksalz bildete feine, zu Warzen vereinigte Nadeln, deren Zusammensetzung wir in Uebereinstimmung mit Miczynski[2]) und Massol[3]) zu $C_3H_2O_4Ca + 4H_2O$ fanden. Das Krystallwasser entweicht zum grössten Theile (22 pCt.) schon im Vacuum über Schwefelsäure, ein kleiner Antheil (4 pCt.) geht dann noch bei 100° weg, der Rest verbleibt aber auch bei dieser Temperatur noch in dem Salze.

Analyse: Ber. für das lufttrockne Salz.

Procente: Ca 18.69.

Gef. » » 18.89.

Die Entstehung von Malonsäure bei der Oxydation des Quercits steht demnach zweifellos fest und bildet, insofern sie die Gegenwart des Radicals — CH_2 — im Molekül des Quercits beweist, ein wichtiges Argument zu Gunsten der Formel von Kanonnikow.

Der Angriff der concentrirten Salpetersäure, welcher zur Bildung von Schleimsäure und Trihydroxyglutarsäure führt, erfolgt offenbar nicht an derjenigen Stelle, welche Kiliani und Scheibler vermuthet hatten, sondern direct an der Methylengruppe und zwar in doppelter Weise:

I. $$CH_2<\begin{matrix}CHOH\,.\,CHOH\\CHOH\,.\,CHOH\end{matrix}>CHOH + 4\,O = \begin{matrix}COOH\,.\,CHOH\,.\,CHOH\\COOH\,.\,CHOH\,.\,CHOH\end{matrix} + H_2O.$$

II. $$CH_2<\begin{matrix}CHOH\,.\,CHOH\\CHOH\,.\,CHOH\end{matrix}>CHOH + 6\,O = \begin{matrix}COOH\,.\,CHOH\\COOH\,.\,CHOH\end{matrix}>CHOH + CO_2 + 2\,H_2O.$$

Ausser Malonsäure und Oxalsäure haben wir unter den Producten der Oxydation des Quercits durch Permanganat noch viel Kohlensäure, ferner in sehr geringer Menge eine vielleicht mit der Aepfelsäure isomere Säure und endlich nicht unbeträchtliche Quantitäten von Substanzen gefunden, welche alkalische Kupferlösung stark reduciren.

[1]) Ann. d. Chem. 179, 84. [2]) Monatshefte 7, 260.

[3]) Compt. rend. 108, 813.

Einwirkung von Brom bei Gegenwart von Wasser. Je 3 g fein gepulverter Quercit wurden mit 5 Theilen Wasser übergossen, dazu 3 Theile Brom gegeben und unter häufigem Umschwenken im verschlossenen Fläschchen stehen gelassen. Nach etwa 8 Tagen war das flüssige Brom verschwunden. Spült man hierauf die Flüssigkeit in eine flache Schale und trägt sofort unter kräftigem Umrühren Silberoxyd ein, so verdunstet das in gelöster Form noch vorhandene freie Brom mit zunehmender Leichtigkeit, in dem Maasse, als die Bromwasserstoffsäure an Silber gebunden und damit beseitigt wird. Sobald völlige Entfärbung erzielt ist, bringt man die Mischung wieder in eine Flasche und trägt weiteres Silberoxyd vorsichtig in kleinen Portionen ein, wobei energisch und andauernd geschüttelt werden muss, um so die letzten Antheile der Bromwasserstoffsäure zu entfernen, ohne einen Ueberschuss von Silber in die Lösung zu bringen[1]). Die schliesslich abfiltrirte, farblose Lösung enthält aber noch erhebliche Mengen von gebundenem Brom; auf Zusatz von Silbernitrat bleibt sie zwar in der Kälte klar, beim Erhitzen damit entsteht aber wieder eine starke Ausscheidung von Bromsilber. Lässt man sie im Vacuum über Schwefelsäure verdunsten, so wird sie allmählich gelb, dann roth, und enthält neuerdings freie Bromwasserstoffsäure. Direct krystallisirt aus ihr auf diese Weise nur der unverändert gebliebene Antheil des Quercits aus. Die Flüssigkeit reducirt schon bei gewöhnlicher Temperatur äusserst stark Fehling's Lösung, aber alle Versuche, das wahrscheinlich vorliegende Doppelketon als solches zu fassen, blieben erfolglos.

Versetzt man die frisch bereitete Oxydationsflüssigkeit, sofort nachdem sie vom Bromsilber abfiltrirt wurde, mit essigsaurem Phenylhydrazin, so tritt eine starke Rothfärbung auf und nach kurzer Zeit kann man unter dem Mikroskop die Ausscheidung von Oeltröpfchen beobachten. Nach 6—7 Stunden war der Boden mit einem fast schwarzen Harze bedeckt. Die hiervon abgegossene Lösung wurde mit Wasser verdünnt und noch 1—2 Tage stehen gelassen. Sie lieferte hierbei einen weiteren harzigen Niederschlag, in dem sich aber jetzt deutliche gelbe Krystallbüschel befanden. Diese waren etwas schwerer löslich in 95procentigem Alkohol als das anhaftende Harz, so dass durch vorsichtige Anwendung jenes Lösungsmittels eine annähernde Trennung der Krystalle von den Schmieren möglich wurde. Zur weiteren Reinigung erwies sich das Umkrystallisiren aus kochendem 50procentigem Alkohol als zweckmässig. Wir erhielten schliesslich

[1]) Die hier beschriebene Art der Entfernung von Brom und Bromwasserstoff aus solchen Oxydationsmischungen (z. B. bei der Darstellung von Gluconsäure und ähnlichen Substanzen) besitzt nach meinen neueren Erfahrungen sehr grosse Vorzüge vor dem früher empfohlenen Einleiten von Kohlensäure und Erhitzen. Kiliani.

gelbe oder gelbrothe, zu Büscheln und Warzen vereinigte Nadeln, welche bei 170° zu sintern begannen und gegen 180° unter Zersetzung schmolzen. Die Farbe sowie die Ergebnisse der Analyse charakterisiren den Körper als ein Osazon.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{20}O_3N_4$.

Procente: C 63.53, H 5.90, N 16.47.

Gef. » » 62.69, » 6.42, » 17.41.

Demnach scheint das Material nicht ganz einheitlich gewesen zu sein; immerhin aber zeigt sich annähernde Uebereinstimmung mit den berechneten Werthen. Da das Osazon sich schon bei gewöhnlicher Temperatur bildet, erscheint wohl der Schluss gerechtfertigt, dass der Quercit durch die Einwirkung des Broms bei Gegenwart von Wasser in ein Doppelketon von der Formel $C_6H_8O_5$ verwandelt wird, wobei freilich noch verschiedene andere, namentlich auch bromhaltige Producte entstehen.

Unseren Plan betreffs Anlagerung von Blausäure mussten wir bei der geschilderten Sachlage natürlich aufgeben.

München, im Juni 1896.

---

314. A. Tschirch: Zur Chemie des Chlorophylls.

(Eingegangen am 22. Juni.)

In No. 9 der Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft findet sich eine Notiz der HHrn. Schunck und Marchlewski, die einige Angaben bemängelt, die in einem Aufsatze von mir in den Berichten der Deutschen botanischen Gesellschaft enthalten sind. Da in der betreffenden Notiz keinerlei neue Thatsachen mitgetheilt werden, könnte ich mich jeder Aeusserung enthalten. Ich will jedoch den objectiven Thatbestand mit einigen Worten feststellen.

1. Mein Aufsatz in den Berichten der Deutschen botanischen Gesellschaft (1896 S. 76) trägt den Titel »Der Quarzspectrograph und einige damit vorgenommene Untersuchungen von Pflanzenfarbstoffen«. Titel und Wahl des Publicationsorgans zeigen, dass es sich um eine spectralanalytische Untersuchung zu pflanzenphysiologischen Zwecken handelt. In dem Aufsatze theile ich mit, dass es mir gelungen ist, eine Reihe neuer Bänder bei den Körpern der Chlorophyllgruppe dadurch aufzufinden, dass ich mich des Quarzspectrographen bediene, der erlaubt, das Ultraviolet aufzulösen. Ich zeige ferner, dass alle von mir daraufhin geprüften Chlorophyllsubstanzen ein früher für eine Endabsorption gehaltenes Band bei H Fraunhofer besitzen und dass dieses Band mit dem Soret'schen Blutbande im Violet zusammenfällt. Diese

Beobachtungen waren es, die mich dazu führten, die Aehnlichkeit des Chlorophylls mit dem Blutfarbstoffe zu behaupten. Für diese meine spectralanalytischen Studien musste ich mir natürlich reine Körper darstellen und nur aus diesem Grunde bin ich zur Chemie des Chlorophylls zurückgekehrt, die, namentlich was die Abbauproducte betrifft, für den Pflanzenphysiologen nur ein sehr nebensächliches Interesse besitzt.

Die Ergebnisse meiner Untersuchungen mit dem Quarzspectrographen, die den wesentlichen Theil der fraglichen Publication bilden, werden von den Hrn. Schunck und Marchlewski auch gar nicht angezweifelt, wohl aber sollen einige der Körper, welche ich verwendet habe, nicht rein gewesen sein.

2. Was zunächst die Phyllocyaninsäure betrifft, so will ich an dieser Stelle nur bemerken, dass ich meine Ansicht, dass ein reiner Körper vorliegt, auf 3 Verbrennungen stütze, die mit aus ganz verschiedenen Campagnen gewonnenen Producten in den Jahren 1890—1894 gemacht wurden. Dieselben ergaben folgende Zahlen:

C	69.90	69.82	69.79 pCt.
H	6.68	6.87	6.86 »
N	7.73	7.36	— »

Fettsäuren (flüchtige oder feste) habe ich niemals in meiner Phyllocyaninsäure nachweisen können. Jede Beimengung derselben würde doch wohl auch die Ergebnisse der Analyse beeinflusst haben. Ich gründe meine Ansicht, dass die Phyllocyaninsäure ein reiner Körper ist, ferner darauf, dass ihre Kupferverbindung den theoretisch geforderten Kupfergehalt besitzt:

Berechnet: 7.16 pCt. Gefunden: 7.22 pCt.

Ob das sogenannte Phyllocyanin Schunck's mit meiner Phyllocyaninsäure identisch ist, weiss ich nicht. Es liegen Analysen davon nicht vor.

3. Die von mir untersuchte Phyllopurpurinsäure soll gleichfalls keine einheitliche Substanz sein. Auch das ist unzutreffend. Ich habe im Jahre 1883 gezeigt, dass, wenn man auf sogenanntes Alkalichlorophyll Kalihydrat bei 210° einwirken lässt, die Schmelze löst, mit Salzsäure ansäuert und mit Aether ausschüttelt, in den Aether ein rother Körper übertritt. Wird die Reaction sowohl wie das Ausschütteln richtig durchgeführt und reines Material verwendet, so tritt nur dieser rothe Körper, den ich Phyllopurpurinsäure genannt habe, in den Aether über. Ich habe das Spectrum dieses Körpers sowohl in meiner Hauptarbeit[1]) wie auch in Wiedemann's Annalen der Physik[2]) beschrieben und abgebildet.

Als ich die Coincidenz des neuen, von mir im Violet aufgefundenen Chlorophyllbandes mit dem Soret'schen Blutbande erkannt

[1]) Untersuchungen über das Chlorophyll. Berlin. P. Parey 1884, S. 84.
[2]) Untersuchungen über das Chlorophyll 1884 S. 370 und Taf. III.

hatte, habe ich mir die Frage vorgelegt, ob das neue Band auch bei der Phyllopurpurinsäure auftritt, und mir zur Lösung dieser Frage den Körper von Neuem dargestellt[1]). Es zeigte sich dabei, dass er sehr leicht krystallisirt zu erhalten ist. Dass ich aber auch schon 1883 den gleichen Körper in Händen hatte, zeigt die völlige Uebereinstimmung der Absorptionsspectren. Die neuerdings dargestellten Krystalle der Phyllopurpurinsäure zeigen ganz dasselbe Spectrum, wie es von mir bereits in Wiedemann's Annalen 1884 abgebildet wurde (Taf. III, Fig. 7). Ist dieser Körper nun mit dem Phylloporphyrin Hoppe-Seyler's und Schunck's identisch? Ich hatte das geglaubt. Da aber die HHrn. Schunck und Marchlewski das Spectrum der Phyllopurpurinsäure, wie ich dasselbe in den Berichten der Deutschen botanischen Gesellschaft abgebildet habe (Taf. VI, Fig. 2), für falsch erklären, so bin ich wieder zweifelhaft geworden[2]). Denn das von mir abgebildete Spectrum ist natürlich gar nicht falsch, sondern, wie mich heute wiederholte Beobachtungen — abermals mit krystallisirter Phyllopurpurinsäure angestellt, die sich selbst unter dem Mikroskope als völlig rein und homogen erwies — lehrten, ganz richtig (wie auch das ebenfalls bemängelte Spectrum des Hämatoporphyrins) — aber es muss, da Schunck und Marchlewski es für falsch erklären, offenbar von dem Spectrum, das diese Herren bei ihrem Phylloporphyrin erhielten, abweichen; für mich ein weiterer Grund, den Namen Phyllopurpurinsäure nicht zurückzuziehen, da die Identität mit dem Phylloporphyrin wieder zweifelhaft geworden ist.

Die Bänder liegen bei mittlerer Schichtendicke nach meinen Messungen bei alkoholischen Lösungen:

bei der Phyllopurpurinsäure aus chlorophyllinsaurem Kali:	Hämatoporphyrin, aus der Sammlung des mediz.-chem. Instituts, Bern (Probe A):
Band Ia: $\lambda = 0.645 - \lambda = 0.660\ \mu$[3])	Band I: $\lambda = 0.625 - \lambda = 0.645\ \mu$
» Ib: $\lambda = 0.618 - \lambda = 0.630\ \mu$	(ungespalten)
» II: $\lambda = 0.568 - \lambda = 0.590\ \mu$	Band II: $\lambda = 0\,570 - \lambda = 0.590\ \mu$
» III: $\lambda = 0\,530 - \lambda = 0.550\ \mu$	» III: $\lambda = 0.530 - \lambda = 0.550\ \mu$
» IV: $\lambda = 0.490 - \lambda = 0.513\ \mu$	» IV: $\lambda = 0.490 - \lambda = 0.510\ \mu$
» V: um H—K Fraunhofer[4]) (undeutlich begrenzt. Maximum der Absorption bei $\lambda = 0.397\ \mu$.)	» V: um H—K Fraunhofer (undeutlich begrenzt. Maximum der Absorption bei $\lambda = 0.393\ \mu$.)

[1]) Ich habe mich dabei nicht der Methode von Schunck und Marchlewski bedient. Meine viel einfachere Methode ist beschrieben in den Ber. d. Deutsch. botan. Ges. 1896 S. 91.

[2]) Da die Methode von Schunck und Marchlewski zur Darstellung des Phylloporphyrins sehr stark von der meinigen differirt, so ist es leicht möglich, dass sie einen ganz anderen Körper in Händen haben wie ich.

[3]) Also etwa bei C Fraunhofer! Bisweilen zeigt das ganze Spectrum sogar eine noch grössere (aber gleichsinnige) Verschiebung aller Bänder gegen Roth.

[4]) Vergl. Berichte der Deutschen botanischen Gesellschaft 1896, Taf. VII.

Hämatoporphyrin,
von Prof. von Nencki in Petersburg erhalten.
(Probe B):

Band Ia: $\lambda = 0.620 - \lambda = 0.630\ \mu$
» Ib: $\lambda = 0.600 - \lambda = 0.610\ \mu$
» II: $\lambda = 0.555 - \lambda = 0.580\ \mu$
» III: $\lambda = 0.520 - \lambda = 0.540\ \mu$
» IV: $\lambda = 0.490 - \lambda = 0.510\ \mu$
» V: um H—K Fraunhofer
(undeutlich begrenzt).

Die Spectren der Phyllopurpurinsäure und des Hämatoporphyrins sind also ähnlich. Das Spectrum des Hämatoporphyrins zeigt (besonders bei Probe B ist das bemerkbar) eine Verschiebung aller Bänder gegen blau. Diese Aehnlichkeit in den spectralanalytischen Eigenschaften hat aber nicht Schunck und Marchlewski, sondern Hoppe-Seyler erkannt[1]) und ich verstehe nicht, wie die Herren bei meinen Untersuchungen von einer Wiederholung ihrer Versuche reden können. Nachdem schon Liebermann[2]) Blut und Chlorophyll in Beziehungen zu einander gesetzt hatte, bemerkt Hoppe-Seyler bei Besprechung des Phylloporphyrins[3]):

»Die bläulich-purpurrothe Lösung (des Phylloporphyrins) zeigt in ihren Lichtabsorptionsverhältnissen sehr auffallende Aehnlichkeit mit der aus Hämoglobin durch Einwirkung starker Säuren, reichlich aus Hämatin durch Säuren oder durch Reductionsmittel erhaltenen und unter dem Namen Hämatoporphyrin von mir beschriebenen Substanz[4]); auch in ihrem fluorescirenden Lichte, das ich früher beim Hämatoporphyrin ausser Acht gelassen hatte, zeigt sich grosse Aehnlichkeit.«

Wegen dieser Aehnlichkeit hat Hoppe-Seyler denn auch den Körper Phylloporphyrin genannt. Er hatte also bereits die Beziehungen beider Körper klar erkannt. An diese Beobachtung Hoppe-Seyler's haben Schunck und Marchlewski[5]) angeknüpft und dieselbe weiter ausgebaut, namentlich durch die Elementaranalyse festgestellt, dass die beiden Körper nur im Sauerstoffgehalte differiren. Sie haben dann, nachdem Hoppe-Seyler im Hämatin[6]) und Nencki im Hämatoporphyrin[7]) Pyrrol gefunden, auch das Phylloporphyrin auf Pyrrol geprüft und es, wie zu erwarten, in den Producten der Zinkstaubdestillation dieses Körpers gefunden.

---

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 4, 201.
[2]) Sitzungsberichte der Wiener Akademie 72, II. Abth., S. 599.
[3]) a. a. O. S. 201. [4]) Hoppe-Seyler, Physiol. Chem. III, 393 u. 397.
[5]) Vergl. diese Berichte 29, 1351.
[6]) Medizin.-chem. Untersuchungen S. 536.
[7]) Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. 24, 430.

Als ich meine spectrographischen Studien über die Körper der Chlorophyllgruppe, die nicht minder mühevoll waren, wie die chemischen der Herren Schunck und Marchlewski, wieder aufnahm, habe ich dann auch gelegentlich die von Hoppe-Seyler entdeckte spektralanalytische Aehnlichkeit des Phylloporphyrins und Hämatoporphyrins in den Kreis der Betrachtung gezogen, was um so näher lag, als mir natürlich daran liegen musste, festzustellen, ob das von mir aufgefundene neue Chlorophyllband im Violet auch bei der Behandlung mit Alkalien erhalten bleibt. Diese Untersuchung konnte lehren, ob dies Band dem Kerne angehört. Ich will übrigens — meine früheren Mittheilungen ergänzend — sogleich an dieser Stelle bemerken, dass ich mittlerweile das Band auch bei anderen Farbstoffen und zwar ebenfalls bei stickstoffhaltigen aufgefunden habe.

So wie die Sachen also liegen, ist die Aehnlichkeit des Chlorophylls mit dem Blut zuerst von Hoppe-Seyler klar erkannt worden, der auch zuerst in Blutfarbstoffen Pyrrol fand. Schunck und Marchlewski haben dann, nachdem Nencki im Hämatoporphyrin den Pyrrolkern nachgewiesen, auch im Phylloporphyrin, dessen ähnliches optisches Verhalten Hoppe-Seyler erkannte, darnach gesucht und ihn auch gefunden. Ich habe Pyrrol schliesslich — wie das ja auch nicht anders zu erwarten war — in der Phyllocyaninsäure, der Chlorophyllinsäure, im Hämin, Methämoglobin und krystallisirtem Hämoglobin (sowie endlich auch im Bilirubin) gefunden. Ganz unabhängig von allen diesen Beobachtungen ist von mir eine andere Aehnlichkeit zwischen Blut und Chlorophyll aufgefunden worden, die darin besteht, dass das Soret'sche Blutband im Violet auch den Chlorophyllfarbstoffen eigen ist.

Mittheilung dieser Beobachtung war der Zweck meines Aufsatzes in den Berichten der Deutschen botanischen Gesellschaft.

4. Was nun schliesslich das Phylloxanthin betrifft, so kann ich ohne neue Untersuchungen mir kein Urtheil darüber bilden, ob das alles richtig ist, was Schunck und Marchlewski sagen. Dass man Phylloxanthin in Phyllocyanin umwandeln kann, beweist aber noch keineswegs, dass das Phylloxanthin das in Blattauszügen zuerst gebildete ist. Ich habe mich durch zahlreiche Versuche überzeugt, dass bei längerem Stehen von Blattauszügen oder beim Extrahiren zahlreicher nicht indifferenter Phanerogamen mehr Phylloxanthin in den Lösungen enthalten ist als sonst. Wie es gelingt, Phylloxanthin in Phyllocyanin zu verwandeln, so wird selbstverständlich auch das Umgekehrte möglich sein. Und diese Möglichkeit scheint bei Blattauszügen in der That bisweilen zur Wirklichkeit zu werden.

Ich bin den Herren Schunck und Marchlewski dankbar, dass sie mir Gelegenheit gegeben haben, meine Anschauungen auch vor einem chemischen Publikum zu entwickeln.

315. O. Hesse: Zur Kenntniss des Hyoscins.

(Eingegangen am 24. Juni.)

Die folgende Mittheilung über Scopolamin und Atroscin, sowie der Umstand, dass noch unlängst E. Schmidt[1]) die Verschiedenheit des von ihm Scopolamin genannten Alkaloïds und des von Ladenburg[2]) entdeckten Hyoscins behauptete, geben mir Veranlassung zu den folgenden Bemerkungen.

Bekanntlich schied Ladenburg[2]) 1880 aus dem von E. Merck erhaltenen sogen. amorphen Hyoscyamin mittels Goldchlorid ausser beträchtlichen Mengen Hyoscyamin noch eine neue Base ab, die er Hyoscin nannte. Ladenburg untersuchte das Goldsalz und Pikrat dieser Base und bald darauf auch deren Brom- und Jodhydrat[3]). Ferner stellte es Merck sofort aus Hyoscyamus im Grossen dar und machte es dadurch Jedermann zugängig. Die günstigen therapeutischen Resultate, welche von verschiedenen Seiten damit erzielt wurden, waren dann die Veranlassung dazu, dass das Hyoscinbromhydrat in die neue deutsche Pharmakopöe aufgenommen wurde, welche 1890 erschien.

Als Ladenburg seine erste Mittheilung über diesen Gegenstand veröffentlichte, habe ich, um mich mit den Eigenschaften dieses neuen Alkaloïdes näher bekannt zu machen, sofort dieses Alkaloïd dargestellt und zwar aus Hyoscyamussamen und es alsdann mit dem Hyoscin von Ladenburg-Merck verglichen, wobei vollkommene Uebereinstimmung beider Präparate constatirt werden konnte. Auch hielt ich die Formel $C_{17}H_{23}NO_3$, welche Ladenburg für dieses Alkaloïd aufgestellt hatte, für richtig, bis ich vor 5 Jahren durch die Untersuchung der unter dem Namen »Pseudotropin« verstandenen Basen, zu welcher ich damals veranlasst wurde, auch zu der des Hyoscins als der Muttersubstanz eines »Pseudotropins« bestimmt wurde, welche die Unrichtigkeit jener Formel ergab. Die Resultate dieser Untersuchungen sind in den Ann. d. Chem. **271**, 110 niedergelegt und trotz der gegentheiligen Behauptungen Ladenburg's[4]) vollkommen richtig, wovon man sich leicht durch die Nachprüfung überzeugen kann.

Diese Untersuchungen ergaben, dass das Hyoscin vom Anfang an bis 1892 — und ich kann jetzt ergänzend beifügen — bis heute, stets nach $C_{17}H_{21}NO_4$ zusammengesetzt war und dass nirgends, zu welcher Zeit und von wem das fragliche Alkaloïd auch dargestellt war, ein Hyoscin von der Formel $C_{17}H_{23}NO_3$, sei es auch nur in Spuren, angetroffen wurde.

---

[1]) Apotheker-Zeitung 1896, **40**, 352.
[2]) Diese Berichte **13**, 1549. [3]) Diese Berichte **14**, 1870.
[4]) Diese Berichte **25**, 2389; Ann. d. Chem. **276**, 345.

Uebrigens giebt Ladenburg selbst zu, dass seine analytischen Resultate nicht zu der von ihm aufgestellten Formel stimmen, während dieselben, was ihm entging, mit ganz wenig Ausnahmen, die Formel $C_{17}H_{21}NO_4$ ergaben. Ich stelle diese Werthe mit den nach dieser letzteren Formel für die betreffenden Salze berechneten nachstehend zusammen.

Analysen: Ber. für das Goldsalz, $C_{17}H_{21}NO_4$, $AuCl_4H$.
Procente: C 31.74, H 3.52, Au 30.69.
Gef. » C 32.26, 31.71, 31.80, 31.67, 32.17, 32.24.
» » H 4.20, 3.44, 3.28, 3.54, 3.97, 3.52.
» » Au 30.66, 30.81, 30.49, 30.54, 30.63, 30.69.

Ber. für das Pikrat, $C_{17}H_{21}NO_4, C_6H_3(NO_2)_3O$.
Procente: C 51.87, H 4.51.
Gef. » » 51.82, 51.88, » 5.19, 5.07.

Ber. für das Jodhydrat, $C_{17}H_{21}NO_4, HJ$ (bei 100°).
Procente: C 47.56, H 5.10, J 29.46.
Gef. » » 47.66, 47.55, 47.78, » 5.43, 5.41, 5.27, » 28.86, 29.00.

Ber. für das Bromhydrat, $C_{17}H_{21}NO_4, HBr$ (bei 100°).
Procente: C 53.12, H 5.73, Br 20.83.
Gef. » » 53.27, » 6.17, » 20.84.

Ber. für das Krystallwasser des aus Wasser krystallisirten Bromhydrats, $C_{17}H_{21}NO_4, HBr + 3H_2O$.
Procente: H_2O 12.32.
Gef. » » 12.27.

Mit dieser Formel für das Hyoscin stimmen jedoch nicht ganz die analytischen Resultate, welche Ladenburg mit dem betreffenden basischen Spaltungsproduct erhalten hat. Prüft man aber dessen Angaben näher, so findet man, dass derselbe, wenigstens 1880, mit Material gearbeitet hat, das nicht ganz rein war.

So giebt Ladenburg an, dass er zunächst dieses Spaltungsproduct aus sogen. amorphem Hyoscyamin dargestellt hat. Da nun aber letzteres beträchtliche Mengen von Hyoscyamin enthielt (l. c., 1549), so musste natürlich das hieraus erhaltene basische Spaltungsproduct, welches Pseudotropin genannt wurde, eine nicht unerhebliche Menge Tropin enthalten. Letzteres kam dann auch zum Vorschein, als er dieses Product in verdünnter Salzsäure löste, diese Lösung mit Platinchlorid vermischte und concentrirte, wobei er ein Platinsalz erhielt, welches nach Form und Zusammensetzung nichts anderes als Tropinplatinchlorid war. Ladenburg fand dann diese Eigenschaften und diese Zusammensetzung an dem Platindoppelsalz wieder[1]),

[1]) Ladenburg führt als »Antwort an mich« in Ann. d. Chem. **276**, 345 die krystallographischen Bestimmungen vom Oscinplatinsalz an; dass dieselben andere Resultate gaben als die von Tropinplatinsalz alias Pseudotropinsalz - Ladenburg, finde ich ganz erklärlich.

als er zur Darstellung desselben das reinere, bei 241—243° siedende Spaltungsproduct, welches er aus dem »möglichst reinen Hyoscingoldsalz« gewann, verwendete, dessen Tropingehalt auch in der hygroskopischen Eigenschaft desselben zum sichtbaren Ausdruck kam. Da das Oscin, wie ich die Spaltungsbase des Hyoscins genannt habe, bei seiner Abspaltuug nicht in Tropin übergeht, so bleibt eben keine andere Annahme übrig als die, dass auch das »möglichst gereinigte Hyoscingold«, welches Ladenburg anwandte, noch einen Rückhalt von Hyoscyamin enthielt. Es würde dies wohl nicht befremden können, da die Löslichkeit der beiden Goldsalze keine verhältnissmässig grosse Differenz zeigt. So löst sich 1 Th. Hyoscingolddoppelsalz bei 50° in 510 Th. Wasser, 1 Th. Hyoscyamingolddoppelsalz unter den gleichen Verhältnissen in 307 Th. Wasser[1]). Da beide Salze bis zu einem gewissen Grade zusammen zu krystallisiren scheinen, so bleibt die völlige Reindarstellung des Hyoscins aus seinem Gemisch mit Hyoscyamin mittels Goldchlorids wohl stets eine missliche.

Wird ein Gemisch von Tropin und Oscin in Salzsäure gelöst und diese Lösung mit Platinchlorid vermischt, so krystallisirt zunächst etwas Tropinplatindoppelsalz in kleinen Krystallen, welche den von v. Lasaulx gemessenen Formen entsprechen. Lässt man die Krystalle mit der darüber stehenden Lösung einige Zeit zusammen, so verschwinden diese Krystalle allmählich und es erscheinen dafür grössere orangerothe prismatische Gestalten, ebenfalls aus Tropinplatindoppelsalz bestehend, die aus Wasser umkrystallisirt Krystalle geben, welche mit den von Milch[2]) gemessenen Krystallen des sogenannten Pseudotropinplatindoppelsalzes anscheinend identisch sind. Von den beiden Platindoppelsalzen, dem Tropin- und Oscinsalz, scheidet sich das erstere als das schwerer lösliche zuerst ab, während das Oscinsalz in der Mutterlauge bleibt, das erst bei grösserer Concentration der Lösung zur Abscheidung gelangt. Es würde daher das Umkrystallisiren des »hübschen Präparates von Pseudotropin«, welches Ladenburg[1]) vor wenigen Jahren vornahm und welches Salz wohl früher bei der Spaltung des sogen. amorphen Hyoscyamins erhalten wurde, nur eine Reindarstellung von Tropinplatinchlorid bedeuten, vorausgesetzt, dass dieses Präparat, wie sehr wahrscheinlich ist, nicht schon anfänglich reines Tropinplatindoppelsalz war.

Anders verhält sich die Sache, wenn die Fällung mit Goldchlorid in einem solchen Gemisch vorgenommen wird, indem sich hier das Oscingoldsalz zuerst und dann das Tropingoldsalz abscheidet. Die

---

[1]) Das Wasser enthielt pro Liter 10 ccm Salzsäure von 1.19 spec. Gew. Ich habe dieses Verhältniss gewählt, da Ladenburg (Ann. d. Chem. **206**, 286) in gleicher Weise die Löslichkeit dieses Salzes bestimmte.

[2]) Diese Berichte **25**, 2391.

Löslichkeitsdifferenz beider Salze ist allerdings keine grosse, allein der Trennung der beiden Salze kommt zu gute, dass das Oscingoldsalz wesentlich anders krystallisirt als das Tropingoldsalz wie Ladenburg schon hervorgehoben hat. Ladenburg erhielt daher, indem er die betreffende Lösung mit Goldchlorid vermischte, nicht Tropingoldsalz, sondern Oscingoldsalz als erste Krystallisation während das Goldsalz des Tropins in der Mutterlauge blieb. Ladenburg fand für das sogen. Pseudotropingoldsalz auch Werthe, welche gut zu der Formel des Oscinsalzes, $C_8H_{13}NO_2$, $AuCl_4H$ stimmen.

Analyse: Ber. Procente: C 19.43. H 2.83.
Gef. » » 19.56, » 3.17.

Wenn also die Angaben von Ladenburg über das fragliche Spaltungsproduct, welche sich auf das in demselben zweifellos mehr oder weniger enthaltene Tropin beziehen, ausgeschieden werden, so stimmt dann der Rest derselben befriedigend zu meinen Beobachtungen über Oscin. Es kann daher wohl auch kein Zweifel darüber obwalten, dass Ladenburg an seinem Hyoscin, soweit darunter die reine Substanz verstanden wird, die gleiche Spaltung beobachtet hat die ich an dem Ladenburg'schen Hyoscin von Merck beobachten konnte. Der besseren Uebersicht halber stelle ich die beiderseitigen Angaben über die reine Spaltungsbase des Hyoscins, soweit dieselben hier in Betracht kommen, nachfolgend gegenüber.

	Ladenburg	Hesse
Zusammensetzung der freien Base	—	nach $C_8H_{13}NO_2$
Form derselben	Rhomboëder	Rhomboëder und kurze rhombische Prismen
Hygroskopicität	weniger stark als die des Tropins.	ebenso
Schmelzpunkt	106°	104.5°
Siedepunkt	241—243°	ebenso
Formel des Goldsalzes	$C_8H_{13}NO_2, AuCl_4H$	ebenso
Form	scharf begrenzte Rhomboëder	ebenso
Schmelzpunkt	198°	201—202°[1]).

Aus allem ergiebt sich somit, dass das Hyoscin von seiner Entdeckung durch Ladenburg an bis heute in reiner Form nach $C_{17}H_{21}NO_4$ zusammengesetzt gewesen ist.

Das Hyoscin bildet zwei für dasselbe charakteristische Salze, die es leicht von anderen Solanaceenalkaloïden unterscheiden lassen. Es ist das das Goldsalz und das Bromhydrat.

[1]) Beim raschen Erhitzen wird ein höherer Schmelzpunkt, 210—212° bemerkt. E. Schmidt (Arch. d. Pharm. **230**, 705) giebt dafür 223° bis 225° C. an.

Das Goldsalz bildet längliche gelbe, nicht sehr glänzende Blättchen, welche bei 198—199°, meist bei 198° unter Schäumen schmelzen und sich bei 50° in 510 Th. salzsäurehaltigem Wasser (pro L. 10 ccm Salzsäure vom 1.19 spec. Gew. enthaltend) lösen.

Das Bromhydrat scheidet sich aus Wasser in grossen rhombischen glasglänzenden Krystallen ab, die 3 Mol. Krystallwasser enthalten, welches es, wenn zerkleinert, vollständig bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator verliert. Es schmilzt dann bei 181°. Wird das wasserhaltige Salz rasch auf 100° erhitzt, so schmilzt es in seinem Krystallwasser und verliert dann die letzten Reste desselben sehr schwer bei 100°. Es löst sich (nach Merck) bei 15° in 4 Th. Wasser und in 21.5 Th. Alkohol vom spec. Gew. 0.820.

Wird das entwässerte Salz in 6 Th. 95procentigem Alkohol gelöst, so krystallisiren nun farblose rhombische Prismen, welche 2 Mol. Wasser enthalten,

Analyse: Ber. Procente: H_2O 8.57.
» Gef. » » 8.34, 8.97.

aus absolutem Alkohol hingegen scheidet es sich wasserfrei in Rhomboëdern ab, die im Roth'schen Apparat bei 181° schmelzen. Bei Anwendung von 97procentigem Alkohol erhält man meist Gemische der beiden Salze.

Das Bromhydrat polarisirt nach links und zwar beträgt bei $t = 15°$ und $p = 4$ (3 Mol. Wasser enthaltendes Salz) $[\alpha]_D = -22.5°$ oder auf wasserfreies Salz bezogen $[\alpha]_D = -25.7°$. Dieses Drehungsvermögen ändert sich nicht, mag man nun die Lösung längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur oder in gelinder Wärme aufbewahren. Setzt man aber dieser Lösung 2 Mol. Kalilauge hinzu, so nimmt die Drehkraft derselben rasch ab, wobei indess das Hyoscin sich nicht, wie ich früher glaubte, in ein weniger stark polarisirendes Alkaloïd verwandelt, sondern einfach zersetzt:

$$C_{17}H_{21}NO_4 + H_2O = C_8H_{13}NO_2 + C_9H_{10}O_3.$$

Indess verwandelt sich die hierbei sich bildende Tropasäure unter dem Einfluss des Alkalis allmählich in Atropasäure:

$$C_9H_{10}O_3 = C_9H_8O_2 + H_2O,$$

sodass man schliesslich Oscin und Atropasäure erhält. Wird anstatt der wässrigen eine alkoholische Lösung von Hyoscinbromhydrat (6:100) angewendet, so scheidet sich nach einigen Tagen aus derselben atropasaures Kalium in hübschen Krystallen ab. Versetzt man das Bromhydrat in wässriger Lösung mit dem halben bis gleichen Gewicht von wasserfreiem Natrium- oder Kaliumcarbonat oder mit derselben Menge Natrium- oder Kaliumbicarbonat und lässt diese Lösung bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit stehen, so findet in keinem Falle eine Veränderung des Alkaloïds statt.

Kali- oder Natronlauge, Baryt- oder Kalkhydrat scheiden aus dem Bromhydrat zunächst das Alkaloïd ab; bei längerer Einwirkung auf dasselbe, namentlich bei gelinder Wärme, findet Zersetzung desselben in Oscin und Tropasäure, eventuell Atropasäure, statt. Ammoniak und Silberoxyd scheiden das Hyoscin ebenfalls ab, ohne es indess bei längerer Einwirkung zu verändern.

316. O. Hesse: Ueber Scopolamin und Atroscin.

(Eingegangen am 24. Juni.)

Bender erhielt aus den Wurzeln von Scopolia atropoides ausser Hyoscyamin noch ein anderes krystallisirtes Alkaloïd und das schön krystallisirte Bromhydrat desselben, das er ganz richtig als Hyoscin beziehungsweise als Hyoscinbromhydrat erkannte. Das Hyoscin war bis dahin (1889) nur amorph erhalten worden und daher diese Form neu. E. Schmidt[1]), welcher beide Präparate untersuchte, erklärte gleichwohl dieses Alkaloïd für neu, obgleich das Bromhydrat desselben nach Form und Zusammensetzung vollkommen mit dem Hyoscinbromhydrat von Ladenburg übereinstimmte. Dagegen wurde der Schmelzpunkt des Goldsalzes, abgesehen von der Formel desselben, die von Ladenburg für das Hyoscingoldsalz nicht richtig gegeben wurde, wesentlich höher, nämlich bei 210—214° gefunden, als ihn Ladenburg für das Hyoscingoldsalz fand, was besonders als ein unterscheidendes Merkmal zwischen dem Scopolamin und Hyoscin hingestellt wurde. Allein die vergleichenden Bestimmungen, welche ich[2]) mit dem originalen Goldsalz von E. Schmidt und dem Hyoscingoldsalz vornehmen konnte, ergaben vollkommene Uebereinstimmung derselben, nämlich den Schmelzpunkt des Scopolamingoldsalzes zu 198°, wie derselbe früher von Ladenburg[3]) und später von Liebermann und Limpach[4]), sowie von mir[5]) für das Hyoscingoldsalz gefunden wurde. Irgend ein Unterschied zwischen Scopolamin und Hyoscin, sei es nun chemischer oder physiologischer Art, konnte überhaupt nicht gefunden werden, so dass an der Sache nur der Name »Scopolamin« neu war und ist. Auch E. Merck[6]), welcher das Hyoscin und Scopolamin im Grossen darstellt, giebt zu, dass Scopolamin und Hyoscin nicht zwei Alkaloïde sind, sondern nur ein und dasselbe Alkaloïd, das er jedoch Hyoscin nennt, wenn es

[1]) Apotheker-Zeitung 1890, S. 186.
[2]) Ann. d. Chem. **277**, 306.
[3]) Diese Berichte **13**, 1551.
[4]) Diese Berichte **25**, 935.
[5]) Ann. d. Chem. **271**, 112.
[6]) E. Merck, Bericht über das Jahr 1894, S. 94.

aus Hyoscyamus dargestellt wurde, Scopolamin hingegen, wenn zu seiner Darstellung Scopoliawurzeln dienten.

Da jedoch das »Scopolamin« nach Raehlmann[1]) und Anderen[2]) günstiger wirkt als das Hyoscin, so musste man annehmen, dass, wenn dieser Unterschied wirklich begründet wäre, dieses Präparat ausser Hyoscin noch ein anderes Alkaloïd enthalte, welches sich seiner Erkennung aus unbekannten Gründen entzog. Um darüber Aufklärung zu erhalten, habe ich in den Jahren 1894 und 1895 das käufliche »Scopolaminbromhydrat« von verschiedener Herkunft untersucht, wobei sich herausstellte, dass das Hyoscinbromhydrat im »Scopolaminbromhydrat« mehr oder weniger von dem Bromhydrat eines neuen Alkaloïds begleitet wird, das ich Atroscin genannt habe. Seine Anwesenheit wird durch das geringere Drehungsvermögen erkannt, welches das »Scopolaminbromhydrat« dem Hyoscinbromhydrat gegenüber unter gleichen Verhältnissen zeigt.

Zu seiner Reindarstellung wird das fein gepulverte »Scopolaminbromhydrat« im Exsiccator vollkommen ausgetrocknet, dann in der geringsten Menge heissem 97procentigem Alkohol gelöst, krystallisiren gelassen, die gepulverten Krystallausscheidungen von Neuem in der angegebenen Weise entwässert, wieder in heissem 97procentigem Alkohol gelöst, krystallisiren gelassen und diese Manipulation so lange wiederholt, bis die Krystallabscheidung, in Wasser gelöst, absolut keine Ablenkung der Polarisationsebene mehr zeigt. Diese Darstellung gelingt indess nur, wenn der Gehalt des »Scopolaminbromhydrats« an Atroscinbromhydrat bedeutend ist und dann auch nicht immer, da es, wie es scheint, bisweilen in racemischer Form, in Verbindung mit Hyoscinbromhydrat, vorhanden ist; aus solchem »Scopolaminbromhydrat«, das in der Hauptsache aus Hyoscinbromhydrat besteht, oder einem andern Salze des »Scopolamins«, gelingt die Reindarstellung des Atroscins nicht, wenigstens nicht, wenn von 3—5 g Scopolaminsalz ausgegangen wird, wie ich gethan habe.

Die vollkommen inactive Krystallmasse wird in kaltem Wasser gelöst, mit Ammoniak ausgefällt und mit Chloroform das Alkaloïd ausgeschüttelt, welches dann beim Verdunsten als ein amorpher, firnissartiger Rückstand zurückbleibt, der, vollkommen ausgetrocknet, fest wird, aber gegen 50° zu einem schwach gelblichen Oel schmilzt. Das Atroscin löst sich leicht in Aether, Alkohol, Aceton, Benzol und Chloroform, gut in Wasser, namentlich in heissem, und färbt in wässriger oder alkoholischer Lösung rothes Lakmuspapier intensiv blau, lässt aber Phenolphtaleïnpapier unverändert. Das aus Chloro-

[1]) Klinische Monatsblätter für Augenheilkunde 1893, Februar.

[2]) E. Merck, Bericht über das Jahr 1893, S. 78.

form erhaltene und bei 80° vollkommen ausgetrocknete Alkaloïd ist nach $C_{17}H_{21}NO_4$ zusammengesetzt.

Analyse: Ber. Procente: C 67.32, H 6.93.
Gef. » » 67.08, » 7.04.

Wird das so gewonnene Atroscin mit wenig Wasser bei einer Temperatur von etwa 10° stehen gelassen, so verwandelt es sich allmählich in schöne farblose concentrisch gruppirte Nadeln, welche beim Zerdrücken knirschen und sich in wenig heissem Wasser gelöst von Neuem bilden, nachdem sich ein Theil des Alkaloïds in öliger Form ausgeschieden hat, der sich binnen Kurzem ebenfalls in farblose Nadeln umsetzt. Diese Krystalle, an der Luft getrocknet, schmelzen bei 36—37° C.; sie verwandeln sich bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator in eine hyaline Masse, welche gegen 50° vollkommen flüssig wird. Andere Formen als die eben geschilderten wurden nicht beobachtet. Das Krystallwasser, welches diese Verbindung enthält, entweicht im Exsiccator vollständig und beträgt $2H_2O$.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{21}NO_4 + 2H_2O$.
Procente: H_2O 10.61, C 60.17, H 7.37.
Gef. » » 10.04, » 60.01, » 7.55.

Die wässrige Lösung des Atroscins kann beliebig bei mässiger Temperatur verdunstet werden, ohne dass man eine Veränderung des Alkaloïds bemerkt. Setzt man aber zu dieser Lösung etwas Kaliumhydroxyd hinzu, so wird dadurch bald eine gewisse Menge Alkaloïd zersetzt und zwar in Oscin und Atropasäure:

$$C_{17}H_{21}NO_4 = C_8H_{13}NO_2 + C_9H_8O_2.$$

Der Theorie nach sollte bei dieser Hydrolyse neben Oscin inactive Tropasäure entstehen, allein letztere wird offenbar bei der Spaltung sofort in Atropasäure übergeführt.

Salze des Atroscins. Das Atroscin ist eine starke Base, welche Salz- oder Schwefelsäure vollständig neutralisirt. In diesen Lösungen erzeugen Ammoniak und Natronlauge milchige Trübung, indem sich das Alkaloïd in kleinen Oeltröpfchen abscheidet; auf Zusatz von Wasser verschwindet diese Trübung, die auf Zusatz von Natronlauge von Neuem erscheint. Folgende Salze wurden dargestellt:

Das Chlorhydrat, durch Wechselzersetzung des Bromhydrats in wässriger Lösung mit Chlorsilber erhalten, krystallisirt beim langsamen Verdunsten der Lösung in langen farblosen Nadeln, welche lufttrocken 0.7 pCt. Wasser enthalten, das bei 100° leicht entweicht und wohl hygroskopisches Wasser ist. In wässriger Lösung zeigt das Salz keine Ablenkung der Polarisationsebene. Zur Analyse diente das bei 100° getrocknete Salz.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{21}NO_4, HCl$.
Procente: Cl 10.42.
Gef. » » 10.43.

Die wässrige Lösung des Chlorhydrats wird durch Platinchlorid nicht gefällt; wird dieselbe mässig erwärmt und dann mit Goldchlorid vermischt, so erfolgt anfänglich Trübung der Lösung, bis sich das Goldsalz in kleinen gelben Blättchen abscheidet, das sich leicht aus kochendem Wasser, worin es sich gut löst, umkrystallisiren lässt. Bei 50° bedarf 1 Thl. Salz 690 Thle. Wasser, das im Liter 10 ccm Salzsäure von 1.19 specifischem Gewicht enthält, zur Lösung. Es ist wasserfrei und schmilzt im Roth'schen Apparat bei 201—202°, ohne dabei zu schäumen. Wird es indess auf 204—206° erhitzt, so bemerkt man dann deutlich ein schwaches Schäumen.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{21}NO_4, AuCl_4H$.
Procente: C 31.76, H 3.42, Au 30.57.
Gef. » » 31.50, » 3.64, » 30.60.

Das Bromhydrat krystallisirt aus 97 procentigem Alkohol in weissen warzenförmigen Aggregaten, welche aus kurzen, anscheinend rhombischen Prismen bestehen, oder aus Wasser in grossen glasglänzenden rhombischen tafelförmigen Krystallen, welche meist die Combination $\infty P . \infty \breve{P}\infty . \breve{P}\infty$ zeigen; nicht selten finden sich noch andere Flächen vor. Es besitzt etwa dieselbe Löslichkeit in Wasser wie das Hyoscinbromhydrat; es krystallisirt leicht daraus, und wird seine Lösung langsam verdunstet, so krystallisirt dieselbe bis auf den letzten Tropfen. Diese Lösung zeigt keine Ablenkung der Polarisationsebene. Es enthält Krystallwasser, das es zum grössern Theil im Exsiccator, den Rest bei 100° verliert. An feuchter Luft nimmt es dann nur einen geringen Theil Wasser wieder auf.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{21}NO_4, HBr + {}^1/_2 H_2O$.
Procente: Br 20.35, H_2O 2.29.
Gef. » » 20.20, » 2.00, 2.03, 1.92, 2.47.

Das Jodhydrat, durch Sättigen der Base in wässriger Lösung mit Jodwasserstoffsäure erhalten, krystallisirt beim Verdunsten dieser Lösung in kurzen, concentrisch gruppirten, farblosen Prismen.

Versuche zur Ueberführung des Hyoscins in Atroscin.

Die Thatsache, dass das Hyoscin und Atroscin bei der Hydrolyse schliesslich die gleichen Producte geben, und dass beide Alkaloïde isomer mit einander sind, legte es nahe, zu versuchen, das Hyoscin in sein Isomeres überzuführen. Schon früher[1]) habe ich darauf hingewiesen, dass die optische Wirkung des Hyoscins in alkoholischer Lösung durch Zusatz von wenig Natronlauge rasch vermindert wird, was ich damals als eine Umwandlung des Hyoscins in ein weniger stark polarisirendes Alkaloïd deutete. Auch E. Schmidt[2]) führte

[1]) Liebig's Ann. d. Chem. 271, 111, 121.
[2]) Arch. d. Pharm. 232, 394.

inzwischen an, dass er durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf die wässrige Lösung eines »stark drehenden Scopolamins« eine gut krystallisirende, bei 55—56° schmelzende Base erhalten habe, die er vorläufig *i*-Scopolamin nannte.

Zahlreiche Versuche nun, welche ich in dieser Richtung ausgeführt habe, ergaben, dass wenn eine Abnahme in dem Drehungsvermögen der Hyoscinlösung constatirt werden konnte, diese Abnahme nur durch eine Zersetzung des Alkaloïds in Oscin und Tropasäure, beziehungsweise Atropasäure, bedingt war.

Ausser den Versuchen mit Kalium- oder Natriumhydroxyd wurden noch solche mit Silberoxyd, Baryt, Kalkhydrat, Soda etc., und zwar unter den verschiedensten Bedingungen ausgeführt, ohne dass dieses Ziel erreicht wurde.

Bestimmung des Atroscins im Hyoscinbromhydrat und Scopolaminbromhydrat.

Das mit $3\,H_2O$ krystallisirte Hyoscinbromhydrat zeigt bekanntlich bei $t = 15^0$ und $p = 4$ in wässriger Lösung $[\alpha]_D = -22.5^0$. Wendet man ein Kölbchen mit einem Rauminhalt von 25 ccm an, so würde 1 g wasserhaltiges = 0.877 g wasserfreies Salz anzuwenden sein, um eine wässrige Lösung von dieser Concentration zu erhalten. Beträgt nun das Drehungsvermögen bei einem Präparat, mag es nun Hyoscin- oder Scopolaminbromhydrat heissen, unter diesen Verhältnissen a und ist der einzige Begleiter des Hyoscins in fraglichem Bromhydrat Atroscin, wie in mehreren Proben des käuflichen »Scopolaminbromhydrats« thatsächlich nachgewiesen werden konnte, so beträgt der Gehalt des Hyoscin- oder Scopolaminbromhydrats an wirklichem Hyoscinbromhydrat in 100 Theilen $\frac{100 \cdot a}{22.5}$, bezw. $\frac{100 \cdot a}{25.7}$, wenn der Berechnung das wasserfreie Präparat zu Grunde gelegt wird. Da der Bestimmung von a die Krystallwasserbestimmung vorauszugehen hat, so empfiehlt es sich, vom wasserfreien Bromhydrat auszugehen. Meine Versuche wurden aus diesem Grunde nur mit dem entwässerten Salz gemacht und dabei folgendes Resultat erhalten:

Nummer	I	II	III	IV	V
$[\alpha]_D$	-22.1^0	-12.7^0	-12.1^0	-10.0^0	-11.3^0
Hyoscinbromhydrat	85.0	49.4	47.1	38.5	43.9
Atroscinbromhydrat	15.0	50.6	52.9	61.5	56.1

Die hierbei erhaltenen Werthe lassen sich unmittelbar auf das mit $3\,H_2O$ krystallisirte Salz übertragen, da in diesem das Atroscinbromhydrat und Hyoscinbromhydrat je mit $3\,H_2O$ enthalten ist.

Auch ein käufliches Hyoscinbromhydrat, das ich unlängst untersuchte, gab einen erheblichen Ausfall im Drehungsvermögen, vielleicht weil dieses Salz aus Scopolia dargestellt war. Im Uebrigen er-

wiesen sich die Proben von Hyoscinbromhydrat, welche ich im Laufe der letzten zwei Jahre optisch untersuchte, erheblich reiner als das meiste Scopolaminbromhydrat.

Die physiologische Wirkung des Atroscins.

Von Wichtigkeit war es, die Wirkung des Atroscins auf das Auge kennen zu lernen. Hr. Sanitätsrath Dr. Königshöfer hat die Güte gehabt, die bezüglichen Versuche auszuführen, worüber mir derselbe unter dem 19. Juni 1896 Folgendes mittheilt:

Mit dem von Hrn. Dr. O. Hesse mir freundlichst überlassenen Atroscin habe ich Versuche zunächst am Kaninchen und sodann am Menschen gemacht, deren Ergebniss in nächster Zeit in extenso veröffentlicht werden wird. Vorläufig möchte ich über die Wirkung dieses Mittels Folgendes mittheilen:

Beim Kaninchen beginnt nach Einträufluug einer 1‰ Lösung die Pupille nach 5 Minuten träge zu reagiren. Nach ca. 30 Minuten ist dieselbe ad maximum erweitert. Diese Erweiterung hält 48 Stunden an, nach dieser Zeit fängt die Pupille an sich wieder zu verengen; aber erst nach 96—120 Stunden ist jede Spur der Wirkung verschwunden. Eine besondere Einwirkung auf das Allgemeinbefinden konnte bei dieser Dosis nicht beobachtet werden.

Beim Menschen beginnt die Wirkung der gleichen Dosis durchschnittlich nach 8 Minuten sich bemerkbar zu machen. Die maximale Pupillenerweiterung tritt nach 20—30 Minuten ein, und zwar um so früher, je jünger das Individuum ist. Diese Erweiterung der Pupille bleibt 48—72 Stunden bestehen, nach dieser Zeit fängt dieselbe an sich wieder zu verengen und auf Lichteinfall zu reagiren, nach 96 Stunden war in allen Fällen die Wirkung verschwunden.

Was die Wirkung auf die Accomodation anlangt, so beginnt dieselbe durchschnittlich nach 15 Minuten. Nach einer Stunde war die Accomodation bei jugendlichen Individuen vollkommen aufgehoben, bei älteren hochgradig beschränkt. Nach 48 Stunden war in allen Fällen die Accomodationsthätigkeit noch hochgradig eingeschränkt, nach 72 Stunden zur Norm zurückgekehrt.

Der Vergleich mit dem mir ebenfalls von Hrn. Dr. O. Hesse zur Verfügung gestellten Scopolamin ergab, dass die Reaction der Pupille auf dasselbe bei gleicher Concentration die gleiche ist, dass aber die Wirkung auf die Accomodation eine bedeutend langsamere war; die vollkommene Lähmung der Accomodation tritt erst nach 2—4 Stunden ein. Auch die Dauer der Accomodationslähmung war eine bedeutend kürzere: nach 48 Stunden war die Accomodationsthätigkeit wieder vollkommen normal.

Mit Atropinlösung 1 : 1000 verglichen, stellte sich das Resultat ebenfalls in Bezug auf die Lähmung der Accomodation äusserst

günstig für das Atroscin, während in Bezug auf die pupillenerweiternde Wirkung kein Unterschied gefunden werden konnte; in Bezug auf den Rückgang der Erscheinungen deckte sich die Wirkung der Atropinlösung mit derjenigen der Scopolaminlösung.

Wir haben es also hier mit einem Mittel zu thun, das in Bezug auf seine pupillenerweiternde Wirkung mit Atropin und Scopolamin identisch ist, in Bezug auf seine accomodationslähmende Wirkung diese beide Medicamente sowohl in Bezug auf Raschheit, als auch Zeitdauer der Wirkung bedeutend übertrifft, und zwar um das Doppelte bis Vierfache.

Was die Wirkung des Atroscins bei Erkrankungen des Auges anlangt, so konnte ich bei den verschiedenen Formen von Iritis constatiren, dass trotz der scheinbaren Gleichheit der physiologischen Wirkung doch in pathologischen Fällen die pupillenerweiternde Wirkung des Atroscins eine entschieden grössere ist. Wenigstens gelang es mir in mehreren Fällen von frischer Iritis verschiedenen Ursprungs, ausgedehnte Synechien schon mit wenig Tropfen einer Atroscinlösung 1 : 1000 zur Sprengung zu bringen, welche nach meinen Erfahrungen mit Atropinlösung 1 : 100 in der gleichen Zeit nicht gerissen sein würden. Es mag hier wohl die stärkere Wirkung auf den Ciliarmuskel ausschlaggebend sein.

Selbstverständlich hat sich das Atroscin aus dem gleichen Grunde in einer Reihe von Fällen von Krampf des musculus ciliaris als besonders wirksam erwiesen.

Ausserdem fand ich das Atroscin in höherem Grade reizmildernd, als die anderer Mydriatica in gleicher Concentration.

Die Wirkung auf das Allgemeinbefinden wird in der in Aussicht gestellten eingehenden Publication Berücksichtigung finden; hier möchte ich nur bemerken, dass dieselbe bei Benutzung einer auf das Auge schon sehr stark einwirkenden Lösung 1 : 500 nicht stärker ist, als diejenigen der gleichen Quantität einer Atropinlösung 1 : 100 oder einer Scopolaminlösung 1 : 250.

Sanitätsrath Dr. Königshöfer.

Die angebliche Identität des Atroscins mit *i*-Scopolamin.

In der diesjährigen Märzversammlung des Württembergischen Bezirksvereins der deutschen Gesellschaft für angewandte Chemie habe ich in einem Vortrag über mydriatisch wirkende Alkalien auch das Atroscin berührt, wenn auch mit Rücksicht auf die damals noch im Gange befindliche Untersuchung des Hrn. Sanitätsrathes Dr. Königshöfer nur ganz kurz. E. Schmidt[1]) hat nun, durch eine Notiz, welche darüber von der Pharmaceutischen Zeitung gebracht wurde, darauf

[1]) Apotheker-Zeitung 11, 261.

aufmerksam gemacht, auf Grund seiner optischen Beobachtungen über das käufliche Scopolaminbromhydrat, welche derselbe 1894 gemacht haben will, und ohne meine Mittheilung näher zu kennen, das Atroscin kurzer Hand als identisch mit seinem *i*-Scopolamin erklärt. Diese sonderbare Indentitätserklärung, sowie der Umstand, dass ich in jenem Vortrage die Vermuthung aussprach, dass das *i*-Scopolaminbromhydrat wahrscheinlich nichts anderes sei als ungenügend gereinigtes Atroscinbromhydrat, bestimmen mich, die beiderseitigen Angaben über Atroscin und *i*-Scopolamin im Folgenden neben einander zu stellen.

Atroscin.	*i*-Scopolamin.
Concentrisch gruppirte farblose Nadeln, schmilzt lufttrocken bei 36—37° C., ist optisch inactiv und nach $C_{17}H_{21}NO_4$ zusammengesetzt.	Farblose Nadeln und kleine harte Rhomboëder, schmilzt bei 55—56° C., dreht schwach nach links. Zusammensetzung unbekannt.
Atroscinbromhydrat.	*i*-Scopolaminbromhydrat.
Krystallisirt aus starkem Alkohol in concentrisch gruppirten kurzen Prismen, aus Wasser in grossen dicken, glasglänzenden rhombischen Tafeln.	Scheidet sich aus starkem Alkohol in dünnen blättrigen Krystallen, aus Wasser in dünnen anscheinend rhombischen Tafeln ab.
Zeigt in Wasser anscheinend die gleiche Krystallisationsfähigkeit wie das Hyoscinbromhydrat; die Lösung krystallisirt bis auf den letzten Tropfen.	Zeigt in Wasser geringe Krystallisationsfähigkeit: die Lösung dunstet zu einem syrupförmigen Liquidum ein.
Erweist sich nach dem Trocknen bei 100° kaum hygroskopisch.	Erweist sich nach dem Trocknen bei 100° stark hygroskopisch.
Zeigt keine Ablenkung der Polarisationsebene.	Giebt für $[\alpha]_D + 0°44'$.
Enthält 1.92—2.47 pCt. Krystallwasser und krystallisirt stets mit Wasser.	Enthält 1.68 bezw. 1.88 pCt. Krystallwasser und krystallisirt stets mit Wasser.
Atroscingoldsalz.	*i*-Scopolamingoldsalz.
Ist nach $C_{17}H_{21}NO_4$, $AuCl_4H$ zusammengesetzt.	Ebenso.
Die Blättchen sind kürzer als die des Hyoscingoldsalzes und schwerer löslich als die des letzteren, indess in Farbe und Glanz gleich.	Die Krystalle sind in Form und in der Löslichkeit kaum verschieden von denen des »Scopolamingoldsalzes« (Hyoscingoldsalz, wenn unter Scopolamingoldsalz die reine Substanz verstanden werden will), jedoch matter in Glanz und Farbe.
Schmilzt bei 201—202° ohne zu schäumen.	Schmilzt bei 208—210° unter Aufschäumen.

Auffallend ist die Thatsache, dass das *i*-Scopolamin in zwei Formen erhalten wurde, was wohl dafür sprechen würde, dass zwei Substanzen vorlagen. In dem letzteren Falle würde dann auch das Goldsalz ein Gemisch gewesen sein. Da ferner das

i-Scopolamin schwach links drehte, so war ein Bromhydrat desselben zu erwarten, das $[\alpha]_D$ etwa -6 bis 8^0 zeigte. Anstatt dessen wurde ein Bromhydrat erhalten, das nicht nur nicht nach links drehte, sondern schwach nach rechts. Dies berechtigt zu der Annahme, dass der schwach linksdrehende Antheil des *i*-Scopolamins in der syrupförmigen Mutterlauge des sogen. *i*-Scopolaminbromhydrats blieb, welche Schmidt von Thonplatten aufsaugen liess. Die restliche Fraction des *i*-Scopolamins enthielt aber nun ein rechtsdrehendes Alkaloïd, vielleicht in nur kleinen Mengen, die, wie klein sie auch waren, die optische Wirkung des linksdrehenden *i*-Scopolamins zum Theil aufheben mussten. Es geht daher meine Ansicht dahin, dass eben diese rechtsdrehende Partie des »*i*-Scopolaminbromhydrats« die Eigenschaften des vermuthlich in der Hauptsache vorliegenden Atroscinbromhydrats modificirte. Ich stütze mich dabei auf die wiederholt gemachte Beobachtung, dass nur oberflächlich gereinigtes Atroscinbromhydrat weniger gut aus Wasser krystallisirt und sich nach dem Trocknen bei 100^0 gerade so hygroskopisch zeigt, wie Schmidt von seinem *i*-Scopolaminbromhydrat angiebt.

Wie das aus dem sogenannten *i*-Scopolaminbromhydrat erhältliche Alkaloïd wohl ausgesehen haben mag, darüber schweigt Schmidt, vermuthlich weil er diese Darstellung unterliess. Gleich wohl war diese Darstellung unbedingt nothwendig, da als wahrscheinlich angenommen werden muss, dass dasselbe ganz andere Eigenschaften besitzt als das »*i*-Scopolamin«, von welchem ausgegangen wurde.

Schlussbemerkungen.

In welcher Weise das *i*-Scopolaminhydrobromid physiologisch wirkt, ist gar nicht untersucht worden und erledigen sich damit die Bemerkungen von Schmidt über die Wirkung des stark und schwach drehenden Scopolaminbromhydrats in Bezug auf die des Atroscinbromhydrats. Um auch in dieser Beziehung eine sichere Grundlage zu erhalten, habe ich Hrn. Sanitätsrath Königshöfer ein käufliches »Scopolaminbromhydrat« zur Verfügung gestellt, das eine mittlere Drehung ($[\alpha]_D$ ca. -12^0) zeigte. Es haben nun diese vergleichenden Versuche ergeben, dass das Atroscinbromhydrat weit günstiger wirkt auf das Auge, namentlich auf das erkrankte, als das »Scopolaminbromhydrat«. Ist es erlaubt, hieraus einen Schluss zu ziehen auf die Wirkung des reinen Scopolaminbromhydrats, d. i. des Hyoscinbromhydrats vom Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -22.5^0$C. (für das $3\,H_2O$ enthaltende Salz), so würde das Atroscinbromhydrat dasselbe in Bezug auf die die Accomodation lähmende Wirkung wie im Allgemeinen ganz bedeutend übertreffen. Ich glaube daher, dass es für den Augenarzt durchaus nicht gleichgültig sein kann, ob das »Scopolaminbromhydrat« stark oder schwach polarisirt und dementsprechend

wenig oder viel Atroscin enthält, vorausgesetzt, dass die bezügliche Ablenkung nur von dem Hyoscin- und Atroscingehalt des Präparats bedingt ist. Die erzielten Versuchsresultate machen es mindestens sehr wahrscheinlich, dass das Hyoscinbromhydrat, mag es nun diesen Namen oder die unberechtigte Bezeichnung »Scopolaminbromhydrat« tragen, dann am günstigsten wirkt, wenn es am meisten Atroscin enthält und demgemäss das geringste Drehungsvermögen zeigt.

Wusste E. Schmidt schon 1894, wie er jetzt behauptet, dass das käufliche »Scopolaminbromhydrat« ein wechselndes Gemisch von Salzen mit verschiedenem Drehungsvermögen war, so erscheint es mir unbegreiflich, dass er unter solchen Verhältnissen seinen Antrag betr. die Abänderung des Namens Hyoscin in Scopolamin in der deutschen Pharmakopöe nicht sofort zurückzog, zumal als das Präparat unter dem alten Namen Hyoscinbromhydrat damals noch von vorzüglicher Beschaffenheit im Handel anzutreffen war. Schmidt behauptet bekanntlich, er habe das »Scopolamin« entdeckt; er scheint darauf gehofft zu haben, dass wenn sich die Pharmakopöecommission entschliesst, seinen Antrag anzunehmen, dass dann seine Behauptung einen legalen Hintergrund hat. Allein durch den Umstand, dass in dem betreffenden Nachtrage zur deutschen Pharmakopöe 1895 auf Veranlassung von Schmidt in dem Artikel »Hyoscin hydrobromicum« nur die Kopfschrift eine Aenderung in »Scopolamin hydrobromicum« erhielt, während die Beschreibung, von zwei unwesentlichen Ergänzungen abgesehen, durchaus beibehalten wurde, dürfte diese »Entdeckung« schon genügend charakterisirt sein. Um weiteren irrthümlichen Vorstellungen über diesen Gegenstand vorzubeugen, wird man daher in erster Linie den Namen »Scopolamin« in der Literatur zu streichen haben.

---

317. Rudolph Cohn: Ueber die Abspaltung eines Pyridinderivates aus Eiweiss durch Kochen mit Salzsäure.

[Aus dem Laboratorium für Pharmakologie und med. Chemie zu Königsberg i. Pr.]

(Eingegangen am 24. Juni.)

Bei Eiweissspaltungsversuchen, die in der Art vorgenommen wurden, dass Caseïn mit der 3 fachen Menge einer concentrirten rauchenden Salzsäure (spec. Gew. 1.19) ohne weiteren Zusatz 5 Stunden lang gekocht wurde, und über die genauer in der Zeitschrift für physiologische Chemie berichtet wird, gelang es mir, neben den bekannten Spaltungsproducten (Tyrosin, Leucin, geringe Mengen Asparaginsäure und Glutaminsäure, Kohlensäure, Ammoniak) einen jodoformgebenden Körper, grosse Mengen einer öligen Säure, mit deren Untersuchung ich

noch beschäftigt bin, und einen krystallinischen Körper zu gewinnen, über den ich in Folgendem eine kurze Mittheilung mir zu machen erlaube. Die Substanz ist nur in verhältnissmässig geringer Menge darstellbar. Aus 1000 g Caseïn konnte ich im Maximum nur 6 g an unreiner Substanz gewinnen; allerdings sind noch etwas grössere Mengen davon vorhanden, sie lassen sich aber aus Lösungen, die gleichzeitig viel Leucin enthalten, nur schwer isoliren. Am besten eignet sich zu ihrer Darstellung der folgende Weg: 1000 g Caseïn werden mit 3 L. reiner concentrirter rauchender Salzsäure 5 Stunden gekocht, die aus dem im Caseïn enthaltenen Fett abgespaltene Fettsäure durch Ausschütteln mit Aether entfernt, der grösste Theil der Salzsäure durch mehrmals wiederholtes Abdampfen auf dem Wasserbade und immer erneuten Wasserzusatz verjagt, der dickliche, schwarzgefärbte Rückstand in etwa 6 L. Wasser gelöst, die darin enthaltene Salzsäure durch Schütteln mit Kupferoxydulschlamm entfernt, aus dem blauen Filtrat das gelöste Kupfer durch Schwefelwasserstoff ausgefällt und das fast farblose Filtrat fractionirt eingedampft. Nachdem so der grösste Theil des Tyrosins und Leucins entfernt war, blieb zuletzt eine dickliche Mutterlauge übrig, die mit dem 6fachen Volum Alkohol verrührt wurde. Nach dem Absetzen der dadurch ausgefällten, oben erwähnten öligen Säuren wurde die alkoholische Mutterlauge abdestillirt, der Rückstand nochmals mit viel Alkohol gekocht, worin er sich ganz löst, nach dem Abkühlen von dem ausgeschiedenen Leucin abfiltrirt, das Filtrat wieder bis zur fast völligen Verjagung des Alkohols abgedampft und der Rückstand mit der 2—3fachen Menge Wasser versetzt. Die nöthige Wassermenge muss jedesmal vorsichtig ausprobirt werden, da sowohl bei zu wenig, wie bei zu viel Wasser ein erheblicher Antheil der Substanz in Lösung bleiben kann. Ist der Wasserzusatz richtig getroffen, so schwimmt nach einigen Stunden auf der Lösung ein dünner Krystallbrei, der aus langen Nadeln besteht. Er wird abfiltrirt und kann jetzt ohne bedeutende Verluste mit kaltem Wasser ausgewaschen werden. So erhält man zunächst aus 1000 g Caseïn etwa 3—4 g der Substanz. Ein zweiter Antheil derselben war den auskrystallisirten Leucinfractionen beigemengt und liess sich auf folgende Weise gewinnen: Das gesammte Leucin wird 2 Mal mit je $1^1/_2$ L. 96 procentigen Alkohols ausgekocht, die vereinigten Filtrate abkühlen gelassen, von dem ausgeschiedenen Leucin nach 24 Stunden abfiltrirt, das Filtrat abdestillirt und der Rückstand wie oben vorsichtig mit Wasser versetzt. Es scheiden sich dann etwa 2—3 g der Nadeln aus. Mehr wie 6 g der noch unreinen Substanz konnte ich aus 1 Kilo Caseïn nicht darstellen; es scheiden sich zwar in einigen Mutterlaugen noch geringe Mengen aus, sie sind jedoch schwer zu isoliren. Jedenfalls dürfte aber wohl mehr wie 1 pCt. im Ganzen aus dem Caseïn nicht abgespalten sein.

Die Substanz zeigte folgende Eigenschaften: In Wasser ist sie sehr schwer löslich, beim Kochen löst sie sich zwar in sehr viel Wasser allmählich auf, scheidet sich aber dann nur sehr unvollkommen wieder aus, sodass man dabei mit grossen Verlusten arbeitet. Sie krystallisirt daraus nach dem Entfärben mit Thierkohle in über 1 cm langen, fächerförmig gruppirten Nadeln, die unter dem Mikroskop aussahen, als ob sie aus dünnen Fasern wie ein Tau zusammengeflochten waren; ausserdem zeigten sie bambusrohrähnliche Segmentirungen. In Aether sind sie unlöslich. Am zweckmässigsten erwies es sich, sie aus kochendem 96procentigem Alkohol umzukrystallisiren. Sie lösen sich darin verhältnissmässig leicht und scheiden sich beim Abkühlen ohne zu grosse Verluste in farblosen, feinen, etwa 1 cm langen Nadelbüscheln wieder aus, die unter dem Mikroskop fächer- oder garbenförmig gruppirt sind. Sie schmelzen bei 295° und sublimiren mit einer ganz ungewöhnlichen Leichtigkeit. Im Reagensglas vorsichtig erhitzt, sublimirt die Substanz unzersetzt explosionsartig und erfüllt als dicke Haut, welche noch durch einen Stiel pilzartig mit dem nicht sublimirten Rest zusammenhängt, das ganze Lumen des Glases. Selbst im Platinlöffel erhält man ein Sublimat, das den ganzen Löffel ausfüllt. Bei sehr schnellem Erhitzen tritt theilweise Zersetzung ein, es entwickeln sich sauer reagirende Dämpfe, die blausäureähnlich riechen. Die Substanz ist stickstoffhaltig, von neutraler Reaction und zeigt ganz indifferente Eigenschaften. Weder in Säuren noch in Alkalien löst sie sich, selbst beim Erhitzen anscheinend nur in soweit, als sie sich in derselben Menge Wassers lösen würde. Beim Erkalten scheidet sie sich unverändert wieder aus. In heisser concentrirter Salpetersäure löst sie sich und wird beim Abdampfen unverändert wiedergewonnen. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie ohne Zersetzung in der Kälte leicht gelöst, selbst Erhitzen mit ihr gegen 100° verträgt sie; nach dem Verdünnen der Lösung mit Wasser fällt sie unverändert wieder aus. Salze der Substanz liessen sich nicht darstellen.

Zu den Analysen wurde sie zunächst mehrmals, wenn nöthig unter Entfärbung mit Thierkohle, aus kochendem 96 procentigen Alkohol umkrystallisirt; sie bildete verfilzte, blendendweisse Nadeln, die bei 296° schmolzen. Krystallwasser enthielt sie nicht; bei 105° getrocknet nahm sie nicht an Gewicht ab.

Analyse: Ber. für C_5H_7NO.

Procente: C 61.9, H 7.2, N 14.4.
Gef. » » 62.1, » 7.4, » 14.1.

Ich kann jedoch nicht verschweigen, dass ich bei einer Reihe von Analysen, die ich zur Sicherstellung der Formel noch machte, stets zu viel Wasserstoff fand, während Kohlenstoff und Stickstoff stimmten. Die erhaltenen Zahlen sind folgende:

Gef. Procente: C 62.4, 62.3, H 9.6, 9.1.

Ich krystallisirte die Substanz noch mehrmals um und erhielt dann folgende Werthe:

Gef. Procente: C 62.6, H 9.5, N 13.8, 14.5.

In der Annahme, dass der Substanz immer noch etwas Leucin anhaften könnte, das sich wegen seiner Schwerlöslichkeit in Alkohol durch das Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel nicht entfernen liess, benutzte ich ihre Eigenschaft, von concentrirter Schwefelsäure nicht angegriffen zu werden, zu ihrer Reinigung und absolut sicheren Trennung von Leucin, das als in Wasser leicht lösliches schwefelsaures Salz nach dem Verdünnen der Schwefelsäure mit Wasser in Lösung bleiben musste. Ich löste also den Körper in nicht zu viel concentrirter Schwefelsäure in der Kälte auf, es trat nur ganz schwache Gelbfärbung ein, filtrirte klar durch Glaswolle und goss die Lösung in etwa die 5fache Menge Wasser. Die Substanz schied sich sofort aus und wurde nach dem Abkühlen, Abfiltriren und gründlichen Auswaschen mit Wasser 2 Mal aus Alkohol umkrystallisirt. Sie schmolz bei 295°. Auch ihre Analyse ergab zu hohen Wasserstoff-Gehalt.

Gef. Procente: C 62.0, H 8.5.

Worauf die grossen Schwankungen im Wasserstoffgehalt beruhen, vermag ich nicht zu sagen, ich beabsichtige, wenn mir mehr Substanz zu Gebote steht, die Analysen nochmals zu wiederholen; bis dahin möchte ich die Formel C_5H_7NO für die wahrscheinlichste halten. Eine Molekulargewichtsbestimmung der Substanz nach der Beckmann'schen Siedemethode führte zu keinem Resultate, weil sich bei ihrer Ausführung zeigte, dass die Substanz in ganz absolutem Alkohol merkwürdigerweise sehr schwer löslich war. In dem ersten Versuche ging von dem angewandten halben Gramm trotz stundenlangen Siedens überhaupt nur ein kleiner Theil in Lösung, in einem zweiten dauerte es 3 Stunden, bis sich 0.192 g in 32.3 g absolutem Alkohol gelöst hatten, und es trat keine ganz constante Siedepunktserhöhung ein.

Der geringe Wasserstoffgehalt im Verhältniss zum hohen Kohlenstoffgehalt und die grosse Widerstandsfähigkeit der Substanz weisen darauf hin, dass wir es hier mit einem ringförmig constituirten Körper zu thun haben, und das Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure, das unveränderte Ausfallen aus ihr beim Verdünnen mit Wasser machten es wahrscheinlich, dass der Stickstoff nicht in der Seitenkette, etwa als Amidogruppe, sondern im Kern enthalten sei, und legte so die Vermuthung nahe, dass hier ein Pyridinderivat vorliege. Zur sicheren Entscheidung dieser Frage glühte ich 1 g der fast reinen Substanz im Wasserstoffstrom mit Zinkstaub und fing das Destillat unter starker Eiskühlung auf. Ich erhielt dabei ca. 2 Tropfen reines Pyridin, wodurch die Frage nach der Constitution des Körpers mit einem Schlage beantwortet war. Nehmen wir bis auf Weiteres die von mir berechnete Formel C_5H_7NO als die richtige an, so hätten wir in diesem Spaltungs-

product des Eiweisses ein Dihydrooxypyridin vor uns. Es ist damit zum ersten Male der Nachweis geliefert, dass in die Constitution des Eiweissmoleküls auch der Pyridinring eintritt. Auf die wichtige theoretische Bedeutung dieses Nachweises, z. B. mit Bezug auf die Bildung der meisten Alkaloïde, die ja zum grössten Theile Pyridinderivate sind, aus Eiweiss, bedarf es hier wohl nur eines Hinweises.

---

318. O. Lohse: Versuche der Combination von Benzophenonchlorid mit Benzol und Toluol und über Tetraphenyläthylen.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Greifswald.]

(Eingegangen am 2. Juli.)

In einer kürzlich erschienenen Arbeit theilt Hr. K. Weisse mit[1]), dass sich durch Aluminiumchloridsynthesen das Triphenylcarbinolchlorid $(C_6H_5)_3CCl$ mit Benzol, Toluol oder Anisol nicht zu höheren Molekülen kombiniren lässt, die nach dem Typus Tetraphenylmethan aufgebaut wären.

Wie ich fand, giebt das Benzophenonchlorid $(C_6H_5)_2CCl_2$, welches man bei Gegenwart von Aluminiumchlorid mit Benzol oder Toluol behandelt, ebenfalls keine Methanderivate, in denen vier grössere Gruppen für den Wasserstoff des Methans eingetreten wären, sondern es lassen sich in den Endproducten nur Triphenylmethan, Triphenylcarbinol u. s. w. nachweisen[2]). Kekulé und Franchimont haben seiner Zeit[3]) diese Reaction untersucht, sind aber, soweit mir bekannt ist, zu keinen Veröffentlichungen über dieselbe geschritten.

Wendet man an Stelle von Aluminiumchlorid Zinkstaub zur Synthese an, so erhält man zwar complicirtere Moleküle, dieselben tragen aber den Typus Tetraphenyläthylen und entstehen aus zwei Molekülen Benzophenonchlorid, indem sich Benzol und Toluol an der Reaction nicht betheiligen.

Man trägt in ein Gemisch von Benzophenonchlorid und einem grossen Ueberschusse von Toluol Zinkstaub in kleinen Portionen ein, solange noch Erwärmung stattfindet. Hierauf filtrirt man das Toluol ab, kocht den Zinkstaub zuerst mit Benzol, dann mit Aether aus und stellt die drei Lösungen zur Krystallisation auf. Es krystallisiren nach geeigneter Abdunstung der Lösungsmittel bald weisse Flocken in Mengen aus, die vereinigt werden und sich in drei Körper trennen lassen.

---

[1]) Diese Berichte 29, 1402. [2]) s. Dissertation Greifswald.

[3]) Diese Berichte 5, 2, 906.

Der erste Körper, welcher in Aceton viel schwerer löslich ist, als die anderen, fällt aus Aceton in kleinen Krystallen vom Schmelzpunkte 221° aus und ist Tetraphenyläthylen $(C_6H_5)_2C:C(C_6H_5)_2$.

Analyse: Ber. Procente: C 93.97, H 6.03.
Gef. » » 93.56, » 6.30.

Die beiden anderen Körper lassen sich durch fractionirte Krystallisation aus heissem Alkohol trennen. Der in Alkohol etwas schwerer lösliche Körper schmilzt bei 180° und ist β-Benzpinakolin, welches schon von C. Paal[1]) und Anderen früher dargestellt worden ist.

$$(C_6H_5)_3C.CO(C_6H_5)$$

Molekulargewicht: Ber. 348. Gef. 338.8.

Analyse: Ber. Procente: C 89.66, H 5.75, O 4.59.
Gef. » » 89.43, » 6.04, » 4.53.

Er zerfällt beim Kochen mit 20procentiger alkoholischer Kalilauge in Triphenylmethan und Benzoësäure, welche scharf nachgewiesen werden konnten, und ist somit identisch mit dem von Paal nachgewiesenen β-Benzpinacolin.

Der in Alkohol leichter lösliche Körper schmilzt bei 165° und ist das ebenfalls von Paal beschriebene Gemenge von α- und β-Benzpinacolin, welches einen constanten Schmelzpnnkt zeigt.

Molekulargewicht: Ber. 348. Gef. 346—359.

Analyse: Ber. Procente: C 89.66, H 5.75, O 4.59.
Gef. » » 90.2, » 6.14, » 3.66.

Die Reaction verläuft nach diesen Ergebnissen offenbar wie folgt:

$$2(C_6H_5)_2CCl_2 + 2Zn = 2ZnCl_2 + (C_6H_5)_2C:C(C_6H_5)_2.$$

$$2(C_6H_5)_2CCl_2 + Zn + ZnO = 2ZnCl_2 + (C_6H_5)_2\underset{\underset{O}{\diagdown\diagup}}{C - C}(C_6H_5)_2.$$

(α-Benzpinakolin.)

Während der Reaction lagert sich ein Theil der α-Modification in die β-Modification um, was nach den Angaben Paal's durch Chlorzinklösung geschieht[2]). Zu bemerken ist, dass die beiden Benzpinakoline vor der Analyse von Chlorzink sorgfältig befreit werden müssen, was durch mehrmaliges Umkrystallisiren leicht zu bewerkstelligen ist.

Nimmt man für Toluol das Benzol, so verläuft die Reaction nur träge und die Ausbeute ist gering, dagegen ist Aether sehr geeignet, die Reaction zu beschleunigen.

Der Gedanke lag nahe, aus dieser soeben beschriebenen Reaction eine bequeme Darstellungsmethode für Tetraphenyläthylen zu gewinnen, denn, wenn der Sauerstoff ausgeschlossen wird, kann nur dieses ent-

---

[1]) Diese Berichte **17**, 912. [2]) a. a. O.

stehen. Durch Hrn. Geh.-Rath Limpricht wurde ich auf eine Darstellungsmethode für reinen, mit Kupfer gemengten Zinkstaub aufmerksam gemacht, welche darin besteht, dass man in eine verdünnte, schwach saure Lösung von Kupfersulfat langsam zwei Moleküle Zinkstaub für jedes Kupferatom einträgt

$$CuSO_4 + 2Zn = ZnSO_4 + (Cu, Zu).$$

Auf diese Weise dargestellter Kupferzinkstaub wurde in die ätherische Lösung von Benzophenonchlorid eingetragen und ein wenig ätherische Salzsäure zugesetzt. Beim Erwärmen am Rückflusskühler tritt Reaction ein und in der That entsteht Tetraphenyläthylen neben den Benzpinakolinen, die stets, je nach der Güte des Kupferzinkstaubes, beigemengt sind und deren Entstehung die Reaction beschleunigt, während diese nur sehr langsam verläuft, wenn sie ganz ausgeschlossen sind.

In der That ist es also möglich, auf diese Weise Tetraphenyläthylen darzustellen, ohne die Methode von Behr[1]) anwenden zu müssen, bei der fein vertheiltes Silber zu benutzen ist.

---

319. Arthur Michael: Ueber die Einwirkung von Aethyljodid und Zink auf $\Delta^{\alpha\beta}$-Fettester.

(Eingegangen am 25. Juni.)

Durch Addition von Natriumacet- und Natriummalonestern zu $\Delta^{\alpha\beta}$-Fettestern ist früher[2]) eine ergiebige Methode zum Aufbau von mehrbasischen Säuren höherer Kohlenstoffreihen angegeben, und es schien von Interesse, dieses Verfahren durch Ermittelung einer Methode, um Alkyl und Wasserstoff zu addiren, zu ergänzen. Dieses Ziel erreicht man durch längeres Digeriren des ungesättigten Esters mit Alkyljodid und Zink.

Auf diese Weise sind z. B. aus Fumaräthylester und Aethyljodid der bei 230°—231° (T. in D.) siedende Aethylbernsteinester, aus Acetylendicarbonester und Aethyljodid der bei 122°—123° (Druck 15 mm) siedende Aethylfumarester gewonnen. Aus Citraconäthylester und Aethyljodid konnte das Additionsproduct im reinen Zustand nicht isolirt werden, aber durch Verseifen des zwischen 235°—237° siedenden Antheils und Umkrystallisirung der erhaltenen Verbindung wurde die symmetrische Methyläthylbernsteinsäure vom Schmelzpunkt 174°—175° gewonnen.

---

[1]) Diese Berichte 5, 277.

[2]) Michael, Journ. prakt. Chem. 37, 349; 43, 390 und 395; 45, 55; 49, 20 und diese Berichte 27, 2126.

Nach diesem Verfahren erhält man nur 20—25 pCt. der theoretischen Ausbeute, und die Hauptproducte der Reaction bestehen aus Gemischen hochsiedender Flüssigkeiten von neutraler und saurer Natur, deren Untersuchung nicht abgeschlossen ist.

---

320. Arthur Michael und John E. Bucher: Zur Constitution der Oxalessigsäure.

(Eingegangen am 25. Juni).

Oxalessigester sowie unsymmetrischer Diäthoxybernsteinester, mehrmals in der Kälte mit concentrirter Salzsäure behandelt, gehen quantitativ in Oxalessigsäure über, die durch Erwärmung mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid das Acetoxymaleïnanhydrid[1]) liefert. Auch der aus Silberoxalessigester und Aethyljodid dargestellte Aethoxyfumarester[2]) giebt bei der gleichen Behandlung Oxalessigsäure, verseift man aber den Ester mit kaltem, verdünntem Alkali, so lässt sich die bei 132—134° schmelzende Aethoxyfumarsäure gewinnen. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf diese Säure wird dieselbe in das flüssige Anhydrid der Aethoxymaleïnsäure verwandelt, welche Verbindung mit Wasser behandelt die entsprechende Säure vom Schmp. 125—127° liefert. Auch aus der Aethoxymaleïnsäure entsteht durch Behandlung mit Salzsäure die Oxalessigsäure.

Die Darstellung der Aethoxymaleïnsäure machte es wünschenswerth, die Einwirkung von Natriumäthylat auf Dibrombernsteinester von Neuem[3]) zu untersuchen. Im Verhältniss von genau zwei Molekülen Natriumäthylat auf ein Molekül Dibromester bildet sich grösstentheils Aethoxyfumarester, nebenbei etwas unsymmetrischer Diäthoxybernsteinester, wendet man aber das Natriumäthylat im etwas grösseren Verhältniss an, so werden die relativen Mengen der Reactionsproducte umgekehrt, indem durch Addition von Alkohol der Aethoxyfumarester in unsymmetrischen Diäthoxybernsteinester übergeht; in keinem Fall wurde die Bildung von Aethoxymaleïnester beobachtet. Durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Acetylendicarbonester in der Kälte entsteht ein Gemisch von unsymmetrischem Diäthoxybernstein-, Aethoxyfumar- und Aethoxymaleïnester, erhitzt man aber den Acetylenester mit Alkohol, so bilden sich nur die beiden letzten Verbindungen.

Die Gegenwart von Oxymethylen in Formylpropionester und Formylcampher hat man geglaubt, einerseits aus der Entstehung von *O*-Acetylderivaten aus denselben, anderseits aus der Bildung von

---

[1]) Diese Berichte 28, 2511. [2]) Nef, Ann. d. Chem. **276**, 226.
[3]) Diese Berichte 28, 2512.

O-Alkylhomologen aus Natriumoxymethylencampher folgern zu müssen. Ist eine solche Beweisführung gültig, so kann man mit gleicher Berechtigung schliessen, dass der Oxalessigsäure und deren Estern nicht Keton- sondern Carbinolconstitution zukomme, da dieselben ebenfalls *O*-Acetylderivate geben und aus Silberoxalessigester und Aethyljodid ein *O*-Aethylhomologes, der Aethoxyfumarester, gewonnen wird. Dass man aus solchen Versuchen nicht auf die Existenz einer Carbinolgruppe in der Oxalessigsäure schliessen darf, geht hervor erstens aus der Entstehung der Säure durch Erwärmung von

$$HOOC . CH_2 . C(O C_2H_5)_2 . COOH$$

und zweitens aus der Bildung von Oxalessigsäure durch Einwirkung von Wasser auf Acetoxymaleïnanhydrid und der Entstehung der gleichen Säure bei der Behandlung von Aethoxyfumarester mit Salzsäure. Wenn Oxalessigsäure ein Carbinolderivat wäre, so könnte dieselbe wegen ihrer Entstehung aus Acetoxymaleïnanhydrid nur die Hydroxymaleïnsäure darstellen; dagegen nach ihrer Bildung aus Aethoxyfumarester müsste sie die Hydroxyfumarsäure sein, da man niemals die Ueberführung einer fumaroïden in eine maleïnoïde Modification durch Salzsäure beobachtet hat, und es ist übrigens die Beständigkeit der Oxalessigsäure gegen Salzsäure kaum mit der Auffassung derselben als ein maleïnoïdes Derivat vereinbar.

Die Schwierigkeit zum Verständniss dieser Reactionen verschwindet, wenn man annimmt, dass die zunächst entstehenden Hydroxysäuren labil sind und in $HOOC . CO . CH_2 . COOH$ übergehen. Auch dem Oxalessigester muss man die Ketonconstitution zuschreiben, da derselbe durch Verseifung in Oxalessigsäure verwandelt wird und die aus Acetoxymaleïnanhydrid, sowie aus Aethoxyfumarester gewonnene Oxalessigsäure bei der Esterificirung in Oxalessigester übergeht; hervorzuheben ist auch, dass Natriumoxalessigester entgegen dem Verhalten des Silberderivats mit Methyljodid, obwohl schwierig, doch zum Theil in ein C-Derivat übergeht[1]).

Eine Erklärung des gesammten Verhaltens des Oxalessigesters und des Natriumderivats hat der Eine[2]) von uns früher angegeben und mit derselben in voller Uebereinstimmung stehen die Resultate der vorliegenden Untersuchung.

---

[1]) W. Wislicenus und Arnold, Ann. d. Chem. **246**, 336.

[2]) Journ. prakt. Chem. **37**, 473, **46**, 198.

321. Arthur Michael: Zur Kenntniss der Additionsvorgänge bei den Natriumderivaten von Formyl- und Acetessigestern und Nitroäthanen.

(Eingegangen am 25. Juni.)

Nach der Auffassung, die ich[1]) den bei den Synthesen vermittelst Natriumacetessigester und verwandten Substanzen stattfindenden Vorgängen gegeben habe, war es vorauszusehen, dass Addition bedeutend schwieriger bei den Natriumderivaten von Formylessig- und Formylpropionester, als bei Natriumacetessigester vor sich gehen würde, und in der That sind bei diesen Natriumformylproducten bisher nur Substitutionsprocesse beobachtet worden. Dass aber durch geeignete Wahl der einwirkenden Substanzen auch Additionsvorgänge unter Bildung von C-Derivaten stattfinden können, geht aus folgenden Versuchen hervor.

Durch Stehen einer alkoholischen Lösung von Natriumacetessigester und Resorcin bildet sich Methylumbelliferon[2]), und in ganz analoger Weise entsteht Umbelliferon aus Natriumformylessigester und Resorcin, sowie ein neues, bei 217—219° schmelzendes Methylumbelliferon bei der Anwendung von Natriumformylpropionester. Phenylisocyanat wirkt leicht auf Natriumacetessigester ein[3]) unter Bildung des Natriumderivats des bei 57° schmelzenden sauren Anilids des Acetylmalonesters. Dass dieses Additionsproduct kein Urethanderivat ist, wurde durch Verseifung desselben und Ueberführung, zunächst in Malonanilsäure, dann in Acetanilid, bewiesen. Analog dieser Synthese gewinnt man aus Phenylisocyanat und Natriumformylessigester das Additionsproduct: $CHO.CH<\begin{matrix}CONHC_6H_5\\COOC_2H_5\end{matrix}$, welches bei 51—52° schmilzt. Behandelt man dasselbe mit Phenylhydrazinacetat, so geht es in das entsprechende, bei 136—137° schmelzende Hydrazon über[4]).

Bei der Einwirkung von $\dot{C}HONa.\dot{C}H.COOC_2H_5$ auf C_6H_5NCO geht zunächst das Natrium an den Sauerstoff des ungesättigten Carbonyls im Isocyanat über, und die dadurch frei werdenden Kohlen-

[1]) Journ. prakt. Chem. **37**, 473; **45**, 580; **46**, 189.

[2]) Journ. prakt. Chem. **35**, 454. [3]) Journ. prakt. Chem. **35**, 451.

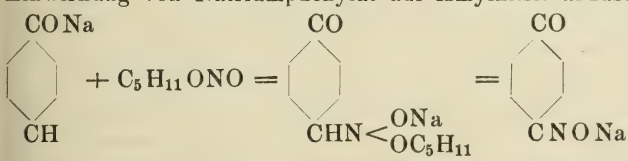
[4]) Aus Natriumoxymethylencampher und Phenylisocyanat entsteht in der Kälte ein in schönen Prismen krystallisirendes Additionsproduct, das ein C-Derivat zu sein scheint. Ich habe früher (Journ. prakt. Chem. **42**, 22) darauf hingewiesen, dass Phenylisocyanat in der Hitze auf Ketonderivate wie Acetessigester einwirken könnte, indem es zunächst die Umlagerung derselben in die Carbinolform veranlasst. Durch Erhitzen von Phenylisocyanat mit Acetessigester auf 140° und mit Formylpropionester auf 100° entstehen in der That hochsiedende Flüssigkeiten, die wahrscheinlich O-Derivate darstellen.

stoffaffinitäten, $CHO.\dot{C}H.COOC_2H_5$ und $C_6H_5N\dot{C}ONa$, vereinigen sich unter Kohlenstoffbindung. Der Grund dieser und ähnlicher Reactionen ist in der Bildung von Additionsproducten, worin das Natrium vollständiger neutralisirt wird, zu suchen, und ähnliche Vorgänge kommen keineswegs selten vor, obwohl man in den meisten Fällen denselben eine andere Auffassung gegeben hat. So ist z. B. die Bildung von Nitromethanazobenzol kein Substitutionsprocess, sondern sie besteht in der Addition von Natrium zu dem negativsten der ungesättigten Stickstoffe des Diazosalzes, wodurch eine Kohlenstoff- und eine Stickstoffaffinität frei werden, die sich gegenseitig sättigen. Indem das Additionsproduct unter Bildung von Natriumchlorid zerfällt, wird das Natrium neutralisirt:

$$CH_2:N\begin{cases}ONa\\O\end{cases} + C_6H_5.\underset{\underset{Cl}{\cdot}}{N}:N$$

$$= C_6H_5.\underset{Na}{N}:\underset{Cl}{N}.CH_2NO_2 = C_6H_5.N:N.CH_2NO_2 + NaCl.$$

Als ein Beispiel einer Art von Reactionen, die vom gewöhnlichen Standpunkte aus wohl geradezu unverständlich sind, ist die Einwirkung von Natriumphenylat auf Amylnitrit anzusehen [1]):



$$CONa \quad CH + C_5H_{11}ONO = CO \quad CHN<^{ONa}_{OC_5H_{11}} = CO \quad CNONa + C_5H_{11}OH.$$

Bei dieser Reaction ist hervorzuheben, dass Benzolderivate durch die sogen. doppelte Bindung der Parastellung charakterisirt sind, und das Natrium im Natriumnitrosophenol vollkommener neutralisirt wird als im Natriumphenylat. Der Austritt von Amylalkohol liegt einerseits in der dadurch bedingten grösseren Neutralisirung des Natriums, andererseits in der geringen Fähigkeit von Stickstoff, mit zwei substituirten Hydroxylen in Verbindung zu bleiben [2]).

---

[1]) Walker, diese Berichte **17**, 1884.

[2]) Es scheint mir, dass bei allen »Substitutionen«, wobei ein sauerstoffhaltiges Radical an die Stelle von an Kohlenstoff gebundenem Wasserstoff tritt, eine Additionserscheinung vorliegt. Bei diesen Reactionen handelt es sich um die Addition von einem lockeren Wasserstoffe an ungesättigten Sauerstoff, und die dadurch frei werdenden Affinitäten der beiden Moleküle sättigen sich. Die Einwirkung von Salpetersäure auf Benzol ist von diesem Standpunkt folgendermaassen aufzufassen:

$$C_6H_6 + ONOOH = C_6H_5NO(OH)_2 = C_6H_5NO_2 + H_2O.$$

In Uebereinstimmung mit dieser Auffassung habe ich gefunden, dass Nitrobenzol bei der Behandlung eines Gemisches von Aethylnitrat und Benzol mit Aluminiumchlorid gebildet wird.

Die Synthesen von C-Derivaten aus Natriumnitroäthanen lassen sich voraussehen, wenn man die angegebenen Bedingungen erfüllt und der zu addirende Kohlenstoff einen nicht zu stark negativen Charakter besitzt. Lässt man das weisse Natriumnitromethan mit Phenylisocyanat unter Aether stehen, so wird es allmählich in ein gelbes Salz verwandelt, welches, mit Säuren behandelt, das bei 138—139° schmelzende Anilid der Nitroessigsäure liefert. Ferner addiren sich die Natriumnitroäthane analog dem Natriumacetessigester zu $\Delta^{\alpha\beta}$-Fettestern, unter Bildung von C-Derivaten. So entsteht aus Natriumnitroäthan und Fumaräthylester das in Aether ziemlich lösliche Natriumderivat des Additionsproducts, welches in Wasser gelöst und angesäuert ein unter Zersetzung hochsiedendes Oel von der Zusammensetzung $C_{10}H_{17}NO_6$ liefert. Auch Acetylendicarbonester zeigt ein ähnliches Verhalten gegen die Natriumnitroäthane, nur geht mit diesem Ester die Addition noch leichter vor sich[1]).

Die folgenden Betrachtungen werden vielleicht dazu beitragen, um die complicirten Verhältnisse aufzuklären, die sich bei der Ersetzung von an Kohlenstoff gebundenem Wasserstoff durch Metall oder durch negative Radicale entwickeln. Ersetzt man z. B. im Nitromethan einen der Wasserstoffe durch Natrium, so ist die zunächst entstehende Verbindung labil, weil einerseits Natrium, im Vergleich zum Wasserstoff, eine geringe Verwandtschaft zum Kohlenstoff besitzt, und anderseits, weil es eine weit grössere Affinität zum Sauerstoff hat als Wasserstoff. Es geht das Natrium daher zum Sauerstoff über, unter Entstehung von unvollständiger Sättigung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff[2]). Beim Rückersatz des Natriums durch Wasserstoff findet eine Affinitätsveränderung statt, die jetzt relativ zu Gunsten des

[1]) Auch Säureester, wie Ameisen- und Oxaläthylester, wirken allmählich in der Kälte auf Natriumnitromethan ein unter Bildung von schwer flüchtigen, sauren Oelen. Es ist indessen zweifelhaft, ob C-Derivate hierbei entstehen, obwohl das Product aus Ameisenester, mit Kali neutralisirt und mit Diazobenzolchlorid behandelt, einen schönen, bei 174—176° schmelzenden Körper liefert, welcher ein Azoderivat zu sein scheint.

[2]) Die Auffassung der Constitution von Natriumnitromethan als $CH_2N{<}^{O\,Na}_{O}$ rührt von mir her (Journ. prakt. Chem. **37**, 507 (1888)). An dieser Stelle findet man auch eine Erklärung, warum das Natriumderivat mit Alkyljodiden nicht C-Derivate giebt, dieselbe ist aber später von J. U. Nef (Ann. **270**, 331 (1892), **280**, 263) in Beschlag genommen. Es ist jedenfalls sehr befremdend, wie dieser Chemiker, indem er meine Ansichten auf diesem Gebiet für hinfällig erklärt, doch von Zeit zu Zeit keinen Anstand nimmt, die wesentlichsten Antheile derselben als von ihm herrührend mitzutheilen (vgl. hierzu Claisen, Ann. **291**, 44, Fussnote). In Betreff der Einwirkung von Natrium auf Nitromethan habe ich mich überzeugt, dass die Bildung von Natriumnitromethan in Gegenwart von Benzol bei möglichster

Kohlenstoffs ausfällt, wodurch in Verbindung mit der latenten Energie des ungesättigten Kohlenstoffs und Stickstoffs eine Umlagerung aus der ungesättigten zu der gesättigten Constitution veranlasst wird. Dass ein negatives organisches Radical einen ähnlichen Einfluss wie das positive Natrium ausüben muss, ersieht man aus folgendem Beispiel. Ersetzt man einen der Methylenwasserstoffe des Acetessigesters durch Acetyl, so muss der lockernde Einfluss desselben sich hauptsächlich auf die dazu in der α-Stellung befindlichen Atome erstrecken, und es wird daher die Verwandtschaft von α-Kohlenstoff zum α-Wasserstoff verhältnissmässig weit mehr vermindert, als die des β-Acetylsauerstoffs zum α-Wasserstoff. Man kann sich leicht vorstellen, dass beim Ansammeln von negativen Radicalen um Kohlenstoff und Wasserstoff die Affinität derselben zu einander zuletzt derartig vermindert, die vom β-Sauerstoff zum Wasserstoff gleichzeitig derartig vermehrt wird, dass die durch Wanderung vom α-Wasserstoff zum β-Sauerstoff, unter unvollständiger Sättigung der entsprechenden Kohlenstoffe, entstehende Verbindung einen stabileren Körper darstellt, und dass man

---

Fernhaltung von Feuchtigkeit vor sich geht, so dass in diesem Fall die directe Ersetzung von Wasserstoff durch Natrium als erstes Stadium der Reaction angesehen werden muss.

Bei der Bildung von Natriumderivaten des Acetessigesters und verwandter Körper vermittelst Natriumäthylats oder Natriumhydrats habe ich früher (Journ. prakt. Chem. 37, 486 und 496 (1888)) darauf hingewiesen, dass sie durch Addition der letztgenannten Körper an Carbonyl und darauffolgende Abspaltung von Alkohol resp. Wasser erfolgen können. Der folgende Satz sagt wohl alles aus, was man selbst heute über diesen Gegenstand weiss: »Ob nun bei der Einwirkung von Natronlauge oder Natriumäthylat auf Acetessigester zuerst eine Addition oder sogleich die Ersetzung eines Methylenwasserstoffs vor sich geht, lässt sich bei unseren jetzigen Kenntnissen nicht entscheiden, und in Betreff des Endresultats ist es überhaupt gleichgültig« (das. S. 486). Nef hat sich der Additionserklärung angeschlossen, dagegen hat H. Goldschmidt (diese Berichte 23, 253) bei der Anwendung von wässrigen Alkalien angenommen, es seien »die Atomverschiebungen durch die freien Ionen veranlasst«. Mir scheint es, dass mit dieser Annahme durchaus nichts gewonnen wird, und wenn es sich wirklich um Ionenwirkung handeln sollte, die einfachste aller Annahmen die wäre, dass die Wirkungsweise des Metalls als Ion gleich demselben im freien Zustande ist. Die Einwirkung von wässrigem Natriumhydrat auf Nitromethan nach dieser Auffassung ist folgendermaassen darzustellen:

$$\overline{CH_2HNO_2} + Na + OH = CH_2NaNO_2 + H_2O = CH_2N{<}\overset{ONa}{O} + H_2O.$$

In jedem Fall ist diese Annahme von Goldschmidt nur bei einer beschränkten Anzahl von organischen Reactionen anwendbar, und dieselbe ist, was Goldschmidt nicht erwähnt, eine Abänderung von einem Theil einer Hypothese, die ich vor ihm in allgemeinster Weise aufgefasst und durchgeführt habe.

auf diese Weise zu Verbindungen gelangen könne, deren Existenz als ein Carbinol- oder Ketonderivat von sehr schwachen Einflüssen, sowie von Temperaturänderungen abhängig sein werde[1]).

Namentlich durch die schöne Untersuchung von Claisen[2]) über Formylcampher veranlasst, hat man angenommen, dass ein solcher Zustand der Labilität schon durch den Einfluss von Formyl und Carbäthoxyl oder Camphyl bedingt wird, und dass diese Gruppirung den Uebergang von der Formyl- in die stabilere Oxymethylenform hervorruft. Es scheint mir indesen, dass die vorliegenden Thatsachen weit besser mit dem Vorhandensein von Formyl als von Oxymethylen in diesen Verbindungen übereinstimmen, und zwar aus folgenden Gründen. Bei der Annahme der Formylconstitution für »Oxymethylencampher« verschwindet erstens die Anomalie, dass dem Körper ein höherer Siedepunkt als den *O*-Methyl- und *O*-Aethylderivaten desselben[3]) zukommt, zweitens die theoretisch kaum annehmbare leichte Substituirbarkeit eines an ungesättigten Kohlenstoff gebundenen Hydroxyls und drittens die ebenfalls unverständliche grosse Austauschfähigkeit eines solchen Hydroxyls im Vergleich zu der relativen Stabilität seiner *O*-Alkylderivate. Die Bildung von *O*-Acetaten aus Formylpropionester und Formylcampher ist offenbar nur eine Folge des bekannten Verhaltens von Aldehyden gegen Essigsäureanhydrid, verbunden mit dem Vorhandensein eines sehr lockeren α-Wasserstoffs; das gleiche Verhalten zeigen übrigens auch wahre Ketonsäuren und deren Ester, wenn die Additionsfähigkeit des Ketoncarbonyls durch Anhäufung von negativen Einflüssen erhöht wird, wie bei Oxalessigsäure und deren Ester oder bei Lävulinsäure[4]) bewiesen worden ist. Auch die Entstehung von *O*-Alkylderivaten aus Natriummethylencampher kann jetzt nicht mehr als eine Stütze für die Oxymethylenauffassung des Formylcamphers gelten, da man jetzt weiss, dass ähnliche Natriumoxymethylenderivate je nach dem einwirkenden Reagenz Sauerstoff- oder Kohlenstoffderivate liefern, sowie dass sogar Natriumacetessigester sich in gleicher Weise verhält. Es kann sich hier nur um die relative Additionsfähigkeit der ungesättigten Kohlenstoffe handeln. Mit der Annahme, dass die ursprünglichen Verbindungen wahre Formylderivate sind, und dass sie beim Einführen von Natrium in Natriumoxymethylenderivate übergehen, lassen sich die sämmtlichen

[1]) Klason (Journ. prakt. Chem. **33**, 129; **36**, 64) hat schon vor Jahren bewiesen, dass man im Rhodanwasserstoff eine solche labile Verbindung kennt (vgl. dazu Michael, das. **42**, 23).

[2]) Ann. d. Chem. **281**, 306 und 314.

[3]) Claisen, Ann. d. Chem. **281**, 367.

[4]) Michael, Journ. f. prakt. Chem. **37**, 481; **46**, 204.

Reactionen und Eigenschaften dieser Körperklasse in Uebereinstimmung bringen, während die Durchführung der Claisen'schen Auffassung zu unlösbaren Schwierigkeiten führt.

Tufts College, Mass., U. S. A.

---

322. G. Ciamician und P. Silber: Ueber ein neues Apiol.

(Eingegangen am 3. Juli.)

Durch das liebenswürdige Entgegenkommen der bekannten Firma Schimmel & Co. in Leipzig, der wir auch an dieser Stelle noch unsern verbindlichen Dank zu erstatten uns erlauben, hatten wir diesen Winter Gelegenheit, die höhere Fraction eines Dillöls, die nach den Mittheilungen des erwähnten Hauses ungefähr 30 pCt. des Gesammtdestillates betrug und aus ostindischem Samen gewonnen war, zu untersuchen.

Das von uns in Arbeit genommene Product war eine ölige, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit (320 g) von intensivem Kümmelgeruch. Um die darin enthaltenen Substanzen zu trennen, unterwarfen wir das ganze Product einer fractionirten Destillation im Vacuum, und es gelang uns unschwer, sogleich in genügender Reinheit den Hauptbestandtheil, der ungefähr zwei Drittel der ganzen Menge ausmachte, daraus zu isoliren.

Die unter 11 mm Druck ausgeführte Destillation ergab uns folgende einzelnen Fractionen:

Fraction 1:	aufgefangen	—120°:	90 g:	von intensivem Kümmelgeruch
» 2:	»	120—140°:	32 »	von weniger starkem Geruch
» 3:	»	140—160°:	18 «	
» 4:	»	160—162°:	180 «	fast geruchlos.

Die in der ersten Fraction enthaltenen Substanzen wurden von uns nicht weiter untersucht; die beiden Mittelfractionen enthielten noch in grosser Menge den Hauptbestandtheil des ganzen von uns untersuchten Oels, der sich in der vierten Fraction schon nahezu rein vorfand.

Letztere bestand, wie wir hier gleich bemerken möchten, fast ausschliesslich aus einem neuen Apiol, das wie das gewöhnliche, von uns seiner Zeit eingehend untersuchte Apiol in zwei isomeren Formen, der Allyl- und Propenylform, bestehen kann. Wie wir weiter unten auseinandersetzen werden, leitet sich ersteres ebenfalls von einem vierwerthigen Phenol, das wir Apionol[1]) nennen, ab und

[1]) Diese Berichte 22, 2482.

unterscheidet sich von dem Apiol aus der Petersilie nur durch die relative Stellung des Methylens zu den beiden Oxymethylgruppen. Von einer neuen Bezeichnung des von uns untersuchten Productes sehen wir ab und werden es einfach »Apiol aus Dillöl« zur Unterscheidung von dem schon länger bekannten »Apiol aus Petersilie« nennen.

Apiol aus Dillöl.

Die oben erwähnte Fraction, die unter 11 mm Druck bei 160 bis 162° überging, lieferte sofort bei nochmaliger Destillation das neue Apiol in genügender Reinheit. Als Siedepunkt beobachteten wir bei 11 mm Druck 162°; unter gewöhnlichem Druck siedet es unter geringer Zersetzung gegen Schluss bei 285°. Die Analyse führte zur Formel $C_{12}H_{14}O_4$:

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{14}O_4$
Procente: C 64.86, H 6.30.
Gef. » » 64.55, 64.62, » 6.29, 6.24.

Dieselbe wurde ferner noch bestätigt durch die Methoxylbestimmung nach der bekannten Zeisel'schen Methode. Dies neue Apiol enthält ebenfalls zwei Methoxylgruppen.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_8O_2(OCH_3)_2$
Procente: OCH_3 27.93.
Gef. » » 27.19.

Apiol aus Dillöl stellt im Gegensatz zu dem Apiol aus Petersilie eine dicke, ölige, nahezu geruchlose Flüssigkeit dar, die wir auch durch starkes Abkühlen nicht zum Erstarren bringen konnten. Es ist in Wasser fast ganz unlöslich, löst sich hingegen leicht in den üblichen Lösungsmitteln; wässrige Alkalien greifen es nicht an, concentrirte Schwefelsäure zeigt dasselbe Verhalten wie gegenüber dem gewöhnlichen Apiol.

Bromverbindung. Dieselbe wurde erhalten durch Einwirkenlassen von überschüssigem Brom auf eine Lösung des Apiols in Eisessig. Beim Giessen der Lösung in Wasser entsteht eine milchige Trübung, aus der sich nach einiger Zeit ein halbfestes Product abscheidet. Dasselbe wurde aus Alkohol mehrmals umkrystallisirt und wurden so feine lange weisse Nadeln vom Schmp. 110° erhalten.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{13}Br_3O_4$
Procente: C 31.24, H 2.82, Br 52.06.
Gef. » » 31.11, » 3.01, » 52.17.

Die Verbindung ist wohl ohne Zweifel als Bibromür des Monobromapiols aufzufassen und entspricht demnach dem Körper von derselben Zusammensetzung, den Ginsberg[1]) aus dem gewöhnlichen Apiol erhielt.

[1]) Diese Berichte **21**, 2514.

Isapiol aus Dillöl.

Wie das gewöhnliche Apiol, so lässt sich auch das Apiol aus Dillöl mit Hülfe von alkoholischem Kali oder einfacher durch Kochen mit Natriumäthylat[1]) in ein Isomeres verwandeln. Wir erhitzten während 6—10 Stunden 10 g unseres neuen Apiols mit 1 g fein gepulvertem, trokenen Natriumäthylat auf ungefähr 150—170° im Oelbad. Die dicke, ein wenig gelbgefärbte Masse wird sodann in einer Reibschale mit wenig Wasser angerieben. Nach dem Abkühlen wird der Schaleninhalt nach kurzer Zeit zum grösseren Theil fest; er wird aufs Filter gebracht und die Krystalle von einem Oel und der alkalischen Lauge durch scharfes Absaugen getrennt. Dies Oel, das aus unverändertem Apiol besteht, wird mit Vortheil zu weiteren Darstellungen benutzt; von der alkalischen Lauge, die phenolartige Verbindungen enthält, wird weiter unten noch die Rede sein. Die Umwandlung hat, wie man sieht, immer nur in unvollständiger Weise statt. Aus 10 g Apiol erhält man ungefähr 7 g der isomeren Verbindung im Rohzustand. Durch höheres Erhitzen wird die Ausbeute nicht gebessert; im Gegentheil, man erhält eine geringere Ausbeute und dabei ein mehr oder weniger stark gefärbtes Rohproduct. Das einmal erhaltene Rohproduct wird, um es von dem anhaftenden Oel so viel wie möglich zu befreien, zwischen Leinwand scharf abgepresst und dann einfach aus Petroläther umkrystallisirt. So erhält man schöne, farblose, glänzende Prismen, die bei 44° schmelzen und natürlich dieselbe procentische Zusammensetzung wie die Muttersubstanz aufweisen.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_8O_2(OCH_3)_2$.
Procente: C 64.86, H 6.30, OCH_3 27.93.
Gef. » » 64.65, » 6.38, » 27.49.

Dieser Körper, der durch die Behandlung mit dem Natriumäthylat eine Umlagerung der ursprünglichen Allyl- in die Propenylkette erlitten hat, und den wir daher als »Isapiol aus Dillöl« bezeichnen, entspricht völlig dem gewöhnlichen Isapiol. Er ist löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. Mit concentrirter Schwefelsäure erhält man eine rothe Färbung, die jedoch weniger intensiv ist, wie die, welche man mit dem gewöhnlichen Isapiol erhält, und die mehr nach Gelb hingeht. Isapiol aus Dillöl siedet unter gewöhnlichem Druck bei 296° unter geringer Zersetzung.

Die krystallographische Bestimmung übernahm in liebenswürdiger Weise Hr. Dr. Giovanni Boëris in Mailand, und entnehmen wir aus seiner Mittheilung:

---

[1]) Angeli, Gazz. chim. **23**, II, 101.

Krystallsystem: monoklin.

$a : b : c = 0.86863 : 1 : 0.46102$; $\beta = 79^0\,30'$.

Beobachtete Formen:

$\{100\}$, $\{110\}$, $\{010\}$, $\{111\}$ und $\{011\}$.

Die Krystallform des Isapiols aus Dillöl ist somit völlig verschieden von dem Isapiol aus Petersilie, das gleichzeitig von G. B. Negri[1]) und Fock[2]) gemessen wurde, wie aus den folgenden Constanten, die wir der Negri'schen Bestimmung entnehmen, ersichtlich ist.

Isapiol (aus Petersilie): Krystallsystem: monoklin.

$a : b : c = 1.78523 : 1 : 0.87493$; $\beta = 89^0\,13'$.

Die bei der Darstellung des Isapiols, wie wir oben beschrieben, abfallenden alkalischen Laugen enthalten einen phenolartigen Körper, den man nach Ansäuern und darauffolgendem Behandeln mit Aether erhält. Das in ätherischer Lösung mit Chlorcalcium getrocknete Product wurde im Vacuum destillirt. Bei 16 mm erhielten wir eine zwischen 189—191° übergehende Fraction, der letzte Antheil (etwa ein Drittel) sott zwischen 190—215°. Nach einigen Tagen erstarrte das ganze Destillat krystallinisch.

Wir glauben, dass die in diesen Fractionen enthaltenen Körper identisch sind mit denen, die sich bei der Einwirkung von methylalkoholischem Kali auf Isapiol bei höherer Temperatur bilden. Durch Erhitzen von Isapiol aus Dillöl mit methylalkoholischem Kali im Rohr auf 140° erhielten wir nämlich ein Product, das bei 17 mm Druck bei 192—193° überging und gleichfalls nach einiger Zeit fest wurde. Wahrscheinlich ist die Bildung dieses Phenols in der Verseifung der Bioxymethylengruppe des Isapiols aus Dillöl zu suchen, und ist dasselbe wahrscheinlich völlig analog den vor einigen Jahren von Bartolotti[3]) erhaltenen Körpern. Durch Erhitzen von gewöhnlichem Isapiol mit methylalkoholischem Kali unter Druck auf 140° erhielt derselbe bekanntlich eine Verbindung, der er, ohne sie indessen analysirt zu haben, folgende Constitution zuschrieb:

$$C_6H \cdot (OH)_2(OCH_3)_2C_3H_5.$$

Aus dieser Verbindung erhielt er ein Acetylderivat, dem zweifelsohne nachstehende Constitution zukommt:

$$»C_6H \cdot (OC_2H_3O)_2 \cdot (OCH_3)_2 \cdot C_3H_5.«$$

Bevor wir uns nun entschlossen, weitere Parallelversuche mit dem Isapiol aus Dillöl anzustellen, hielten wir zunächst für nöthig, die Bartolotti'schen Versuche mit dem gewöhnlichen Isapiol zu wiederholen. Das nach seinen Angaben erhaltene Phenol sott unter 15 mm Druck bei 189—199° (Bartolotti giebt 232—233° bei 50 mm an),

[1]) Rivista di mineralogia e cristallografia 7, 11.

[2]) Zeitschr. f. Krystallographie u. Mineralogie 17, 380.

[3]) Gazz. chim. 22, I, 559.

es wurde sogleich mit Jodmethyl behandelt und so ein in Alkalien unlösliches Oel erhalten, das bei 13 mm Druck bei 178—181° überging. Ausbeute aus 10 g Isapiol aus Petersilie: 3 g Methylverbindung. Demselben hätte nun die Formel »$C_6H.(OCH_3)_4.C_3H_5$« zukommen müssen, indessen scheint es, als ob dem nicht so ist, oder dass vielleicht ein Theil von ihm anders constituirt ist, denn bei der Oxydation mit 2proc. Kaliumpermanganat erhält man eine ölige Säure, die nach einiger Zeit zum Theil fest wird und die nicht die erwartete Zusammensetzung »$C_6H.(OCH_3)_4.COOH$« aufweist.

Die aus Wasser gut krystallisirende und bei 139—140° schmelzende Säure entspricht vielmehr der Formel: »$C_6H.(OCH_3)_3.OH.COOH$«, wie es auch die nachstehende Methoxylbestimmung beweist.

Analyse: Ber. für $C_7H_3O_3(CH_3)_3$.
Procente: OCH_3 40.79.
Gef. » » 40.46.

Diese Säure, die als Trimethylapionolcarbonsäure aufzufassen wäre, beweist nun, dass das von Bartolotti und uns untersuchte Phenol nicht die angenommene Zusammensetzung hat, dass dasselbe vielmehr höchst wahrscheinlich analog der bei gleicher Behandlung aus dem Isafrol erhaltenen Verbindung constituirt ist. Vor einigen Jahren[1]) zeigten wir nämlich, dass bei der Behandlung des Isafrols mit methylalkoholischem Kali eine phenolartige Verbindung entsteht, die sich so verhält, als wenn ihr die zweite der unten stehenden Formeln zukäme:

$$C_6H_3\begin{cases}O_2CH_2\\C_3H_5\end{cases} \rightarrow C_6H_3\begin{cases}OCH_2.O.CH_3\\OH\\C_3H_5\end{cases}$$

$$\rightarrow C_6H_3\begin{cases}OCH_2.O.CH_3\\OCH_3\\C_3H_5\end{cases} \rightarrow C_6H_3\begin{cases}OH\\OCH_3\\COOH\end{cases}$$

Die Methylverbindung dieses Phenols gab bei der Oxydation Isovanillinsäure.

Eine ähnliche Constitution und ein ähnliches Verhalten, scheint es, hat nun auch das aus dem Isapiol erhaltene Phenol.

$$C_6H\begin{cases}O_2CH_2\\(OCH_3)_2\\C_3H_5\end{cases} \rightarrow C_6H\begin{cases}OCH_2.O.CH_3\\OH\\(OCH_3)_2\\C_3H_5\end{cases}$$

$$\rightarrow C_6H\begin{cases}OCH_2.O.CH_3\\OCH_3\\(OCH_3)_2\\C_3H_5\end{cases} \rightarrow C_6H\begin{cases}OH\\(OCH_3)_3\\COOH\end{cases}$$

Diese Reactionen sind indessen noch so unsicherer und verwickelter Natur, dass, zumal bei der nicht allzu grossen Menge des

[1]) Diese Berichte 25, 1472.

uns zur Verfügung stehenden Materials, wir davon Abstand genommen haben, sie auch auf das Isapiol aus Dillöl auszudehnen.

Bromverbindung. Isapiol aus Dillöl bromirt sich ebenso leicht wie das entsprechende Apiol. In derselben Weise wie dieses dargestellt, krystallisirt es aus Petroläther in farblosen, bei 115° schmelzenden Prismen. Es ist augenscheinlich als Bibromür des Bromisapiols aus Dillöl aufzufassen, wie dies auch aus der folgenden Analyse sich ergiebt.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{13}Br_3O_4$.

Procente: Br 52.06.

Gef. » » 51.87.

Oxydation des Isapiols aus Dillöl.

Um die Constitution des Apiols aus Dillöl zu bestimmen, war es selbstverständlich zunächst nöthig zu untersuchen, ob das vierwerthige Phenol, welches dem gewöhnlichen Apiol (aus Petersilie) zu Grunde liegt, das sogenannte Apionol, auch in dem neuen Apiol enthalten war, oder ob wir es hier mit einem Körper verschiedener Constitution zu thun hatten. Bekanntlich glückte es uns, wie dies durch nachstehende Formeln versinnlicht wird, von der Apiolsäure ausgehend zum Tetramethyläther des Apionols zu gelangen[1]):

$$C_6H\begin{cases}O_2CH_2\\(OCH_3)_2\\C_3H_5\end{cases} \rightarrow C_6H\begin{cases}O_2CH_2\\(OCH_3)_2\\COOH\end{cases} \rightarrow C_6H\begin{cases}(OH)_2\\(OCH_3)_2\\COOH\end{cases}$$

Isapiol — Apiolsäure — Dimethylapionolcarbonsäure

$$\rightarrow C_6H_2\begin{cases}(OH)_2\\(OCH_3)_2\end{cases} \rightarrow C_6H_2\begin{cases}(OCH_3)_2\\(OCH_3)_2\end{cases}$$

Dimethylapionol — Tetramethylapionol.

Denselben Weg hatten wir also im vorliegenden Falle einzuschlagen, um zu versuchen, ob wir wieder zu dem schon bekannten Tetramethylapionol gelangen würden.

In der That erhielten wir dasselbe, woraus also folgt, dass das Apiol aus Dillöl und das gewöhnliche aus Petersilie den gleichen Phenolkern zur Grundlage haben.

Die Oxydation führten wir in der Weise aus, dass wir jedesmal 4 g Isapiol in einem geräumigen Kolben in 400 ccm heissem Wasser, welchem etwas Kalihydrat zugesetzt war, suspendirten und unter fortwährendem heftigen Schütteln aus einem andern Kolben vermittelst eines Hebers eine heisse Lösung von 16 g übermangansauren Kalis in 800 ccm Wasser zufliessen liessen. Der gute Verlauf der Operation hängt wesentlich ab von dem regelmässigen Zufluss der Oxy-

[1]) Diese Berichte **22**, 2481.

dationsflüssigkeit und dem steten heftigen Schütteln. Bartolotti[1]) räth an, eine grössere Menge Wasser zu nehmen (800 ccm auf 4 g Isapiol); wir haben jedoch, um das Verdunsten dieser grossen Wassermengen zu vermeiden, uns an unsere alte Vorschrift bezüglich der Darstellung der Apiolsäure gehalten. Die Filtrate von dem Manganniederschlag setzen, wenn sie stark concentrirt werden, beim Abkühlen feine gelbe Krystalle ab, die sich durch Aether ausziehen lassen. Sie bestehen aus Apiolaldehyd, dem indessen noch etwas unangegriffenes Isapiol beigemischt ist.

Um den ersteren völlig rein zu erhalten, löst man die Krystalle in einer lauwarmen concentrirten Natriumbisulfitlösung, behandelt diese dann mit Aether und setzt aus der Bisulfitlösung durch Zusatz von kohlensaurem Natron den Aldehyd wieder in Freiheit. Die so sich abscheidenden Krystalle werden in Aether gelöst und aus verdünntem Alkohol nochmals umkrystallisirt. So erhält man den Apiolaldehyd aus Dillöl in Gestalt langer weisser Nadeln vom Schmp. 75°.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{10}O_5$.

Procente: C 57.14, H 4.76.

Gef. » » 57.27, » 4.81.

Die alkalische Oxydationsflüssigkeit, aus welcher der obige Aldehyd erhalten worden war, gab auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure eine reichliche, gelbe, pulverige Fällung, die aus Wasser in langen, weissen, feinen Nadeln krystallisirt. Zur Reinigung empfiehlt es sich, die heisse wässrige Lösung mit Thierkohle zu kochen. Die neue, so erhaltene Säure schmilzt bei 151—152°, löst sich leicht in der Wärme in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; in kaltem Wasser ist sie aber fast unlöslich und auch nur wenig löslich darin beim Kochen. Die Analyse bestätigte die für eine Apiolsäure berechnete Formel:

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{10}O_6$.

Procente: C 53.09, H 4.43.

Gef. » » 53.25, » 4.66.

Die Mutterlaugen von der Darstellung dieser Säure enthalten noch weiter die entsprechende Ketonsäure. Um sie zu erhalten, werden die Mutterlaugen mit kohlensaurem Natron gesättigt, concentrirt, aufs Neue mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Die Säure bleibt nach Entfernung des Aethers als gelber Syrup zurück, der jedoch nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt. Die Krystalle werden nun auf dem Filter mit wenig kaltem Wasser gewaschen, scharf abgesaugt und sodann aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle einige Male umkrystallisirt. Man erhält so die Apiol-

[1]) Gazz. Chim. 22, I, 562.

ketonsäure aus Dillöl in Gestalt schwach gelb gefärbter Blättchen, die bei 175° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{10}O_7$.

Procente: C 51.97, H 3.94.

Gef. » » 52.13, » —[1]).

Die Apiolketonsäure aus Dillöl gleicht in ihrem Verhalten ganz und gar ihrem Isomeren aus gewöhnlichem Apiol. Beide Verbindungen geben bei weiterer Oxydation mit Chromsäure die entsprechenden Aldehyde. Der Einwirkung von übermangansaurem Kali leisten beide Widerstand und erhält man zum grössten Theil dieselben Säuren wieder zurück.

Ein interessantes Verhalten zeigen beide bei der Kalischmelze. Die gewöhnliche Apiolketonsäure aus Petersilie liefert hierbei in beträchtlicher Menge das bei 79° schmelzende Apion; die Apiolketonsäure aus Dillöl liefert eine entsprechende Verbindung, die indessen flüssig zu sein scheint.

Dieses Verhalten erinnert sehr an das der vollständig ätherificirten Cotoïne, die sich in analoger Weise spalten. So erhält man beispielsweise aus Trimethylbenzophloroglucin Benzoësäure und Trimethylphloroglucin.

Im vorliegenden Falle wird sich neben Apion Oxalsäure bilden.

Die Ausbeuten bei der Oxydation des Isapiols aus Dillöl unter den beschriebenen Verhältnissen waren folgende: Aus 48 g Isapiol wurden erhalten: 17 g Apiolsäure, 10 g Apiolketonsäure und 1.2 g Apiolaldehyd.

Umwandlung des Apiols aus Dillöl in Tetramethylapionol.

Wie wir schon vorhin erwähnt haben, liegt beiden Apiolen, dem aus Dillöl und dem gewöhnlichen, dasselbe vieratomige Phenol zu Grunde.

Um die dem Petersilien-Apiol entsprechende Apiolsäure in Dimethylapionol zu verwandeln, erhitzten wir die erstere bekanntlich unter Druck mit alkoholischem Kali; wir erhielten so zuerst die Dimethylapionolcarbonsäure und aus derselben dann weiter das Dimethylapionol[2]). Später zeigte dann Bartolotti[3]), dass die Verseifung der Dioxymethylengruppe in der Apiolsäure schon durch einfaches vorsichtiges Schmelzen mit Kali im offenen Gefäss sich vollzieht. Wir haben nun diese zweite Methode auch auf die Dillölapiolsäure angewandt.

Dillölapiolsäure wurde in Antheilen von jedesmal 3 g mit der fünffachen Menge Stangenkali im Silbertiegel vorsichtig verschmolzen.

---

[1]) Das Wasser ging durch einen Zufall verloren.

[2]) Diese Berichte 22, 2482. [3]) Gazz. Chim. 22, I, 562.

Die anfangs weisse Schmelze nimmt im weiteren Verlauf eine schmutzig-grüne Farbe an; säuert man jetzt mit Schwefelsäure an, so fällt keine Apiolsäure mehr heraus. Die Schmelze wird in Wasser gelöst und die an der Luft sich sogleich stark färbende alkalische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Beim Ausziehen mit Aether erhält man eine ziemlich gefärbte Lösung, die mit wenig Wasser, um geringe Mengen von Schwefelsäure zu entfernen, gewaschen und dann mit Thierkohle behandelt wird. Nach Eindunsten des Lösungsmittels bleibt ein brauner, syrupöser, nur sehr langsam krystallisirender Rückstand, der augenscheinlich aus der Dillöl-Dimethylapionolcarbonsäure besteht. Um zu dem entsprechenden Dillöl-Dimethylapionol zu gelangen, haben wir ihn sogleich der trocknen Destillation unterworfen. Bei derselben, die wir in einem kleinen Kölbchen im Metallbad ausführten, hat anfangs eine sehr lebhafte Gasentwicklung, bewirkt durch die Abspaltung der Kohlensäure, statt; sobald dieselbe beendet ist, siedet die Masse ruhig und bei 283° geht eine dicke, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit von ausgesprochenem Phenolgeruch über. Aus 3 g Säure erhielten wir in der Regel 1 g reines Phenol. Das Dillöl-Dimethylapionol hat zum Unterschiede von der von dem gewöhnlichen Apiol sich ableitenden Verbindung wenig Neigung zum Krystallisiren; wir verzichteten daher darauf, es als solches zu analysiren, und gingen sogleich über zur Darstellung der Acetylverbindung des Dillöl-Dimethylapionols.

1 g obigen Phenols wird mit 5 g Essigsäureanhydrid und 1 g geschmolzenem essigsauren Natron während 5 Stunden in einem Kölbchen am Rückflusskühler im Oelbade erhitzt. Nach Entfernen des überschüssigen Anhydrids wird der Kölbchenrückstand mit Wasser aufgenommen und die sich abscheidende ölige Masse aus Alkohol und später aus Petroläther umkrystallisirt. So wurden verästelte, bei 85° schmelzende Krystalle erhalten, die bei der Methoxylbestimmung Zahlen lieferten, die mit einem Diacetyldimethylapionol übereinstimmen.

Analyse: Ber. für $C_6H_2O_2(C_2H_3O_2)_2(OCH_3)_2$.
Procente: OCH_3 24.41.
Gef. » » 24.11.

Die obige Verbindung ist also isomer mit dem aus dem gewöhnlichen Apiol entstehenden Diacetylproduct, welch letzteres bei 144° schmilzt.

Ist nun das Dillölapionol identisch mit dem gewöhnlichen Apionol (aus Petersilie), so musste man, auch wenn man ausging von dem Dilläldimethylapionol, zu der schon bekannten Tetramethylverbindung gelangen. Und in der That, wie wir schon erwähnten, geschieht dies.

1.5 g der aus der Dillölapiolsäure wie oben beschrieben erhaltenen Phenolverbindung erhitzten wir in einem Rohr mit 2 g gepulvertem Kali, 6 ccm Methylalkohol und 5 g Jodmethyl im Wasserbad während einiger Stunden. Das Reactionsproduct wurde mit verdünnter Kalilösung versetzt und mit Wasserdampf destillirt. Es geht ein Oel über, das im Kühlrohr sogleich krystallinisch erstarrt, bei 89° schmilzt und auch diesen Schmelzpunkt nach mehrmaligen Krystallisationen aus Petroläther nicht verändert. Die Analyse bestätigte die Formel: »$C_6H_2(OCH_3)_4$«.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{14}O_4$.

Procente: C 60.60, H 7.07.

Gef. » » 60.83, » 7.36.

In unserer früheren Arbeit[1]) gaben wir den Schmelzpunkt für das Tetramethylapionol zu 81° anstatt 89° an. Es handelt sich leider hier um einen Druckfehler; unser ursprüngliches uns noch zur Verfügung stehendes Präparat zeigte beim Vergleich denselben Schmelzpunkt 89°, wie das oben erhaltene.

Zur grösseren Sicherheit ersuchten wir noch Hrn. Dr. Giovanni Boëris in Mailand, das Tetramethylapionol krystallographisch zu bestimmen und die beiden Muster, das aus dem Petersilienapiol und das aus dem Dillölapiol erhaltene, mit einander zu vergleichen.

Der krystallographische Vergleich ergab die völlige Identität beider Producte. Aus den Mittheilungen des Hrn. Dr. Boëris entnehmen wir:

Krystallsystem: trimetrisch.

$a : b : c = 0.9454 : 1 : 1.0755.$

Beobachtete Formen:

$\{001\}$, $\{101\}$, $\{201\}$, $\{110\}$, $\{011\}$, $\{021\}$, $\{221\}$.

Bevor wir zu einer Zusammenfassung der einzelnen Resultate übergehen, möchten wir hier noch kurz eines Versuchs erwähnen, der, obwohl nicht unbedingt nöthig, um die Constitution des Apiols festzustellen, dennoch einen Anhaltspunkt mehr zum Vergleiche der beiden Reihen der Apiolderivate liefert.

Apion aus Dillöl: Aus dem gewöhnlichen Petersilienapiol erhielten wir bekanntlich das entsprechende Apion durch Erhitzen der Apiolsäure mit verdünnter Schwefelsäure unter Druck[2]) oder durch gelinde Reduction des Bibromapions in Alkohol mit Natrium[3]).

Bibromapion aus Dillöl erhielten wir, indem wir 2 g der entsprechenden Apiolsäure in 20 ccm Eisessig gelöst mit 1 ccm Brom versetzten. Die Lösung wurde sogleich in Wasser gegossen und der

[1]) Diese Berichte 22, 2483.

[2]) Diese Berichte 21, 1630.

[3]) Diese Berichte 24, 2608.

sich abscheidende flockige Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt. Die farblosen, bei 92° schmelzenden Nadeln ergaben bei der Analyse:

Analyse: Ber für $C_9H_8Br_2O_4$.

Procente: Br 47.06.

Gef. » » 46.93.

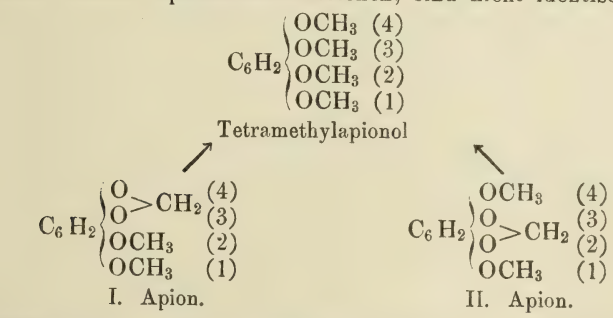
Dieses Bibromapion giebt mit concentrirter Schwefelsäure eine fuchsinrothe Färbung, die beim Erwärmen verschwindet.

Bei der Reduction in Alkohol mit Natrium erhält man das entsprechende Apion, das, wie wir schon oben erwähnten, flüssig zu sein scheint und das wir nicht weiter untersuchten.

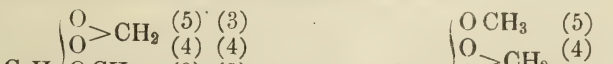
Schlussbemerkungen.

Wie wir gesehen haben, liegt beiden Apiolen, dem gewöhnlichen und dem aus Dillöl, derselbe Phenolkern, das Apionol oder Tetraoxybenzol, zu Grunde, denn aus beiden Verbindungen erhält man denselben Tetramethyläther, dasselbe Tetramethylapionol.

Der Unterschied zwischen den beiden Verbindungen muss also in der verschiedenen Lagerung der beiden Oxymethylgruppen zur Oxymethylengruppe zu suchen sein, denn die beiden Bibromapione, die aus den beiden Apiolsäuren entstehen, sind nicht identisch:



Nimmt man an, dass die Gruppe »C_3H_5« in beiden Apiolen dieselbe Stellung zur Oxymethylengruppe einnimmt, welche sie im Safrol hat, so kommt man zu dem Schluss, dass den beiden Apiolen die folgenden Constitutionsformeln zukommen müssen.



Dies waren die beiden Formeln, die wir vor einigen Jahren dem gewöhnlichen Apiol aus Petersilie zuschrieben, ohne indessen uns äussern zu können, welche von beiden den Vorzug verdiente.

Ein Zufall nun, und wir müssen hier wirklich sagen ein sonderbarer Zufall, liess uns dies neue Apiol entdecken, das ein Isomeres zu dem gewöhnlichen von uns früher eingehend untersuchten darstellt.

Den beiden Formeln entsprechen also jetzt zwei verschiedene Substanzen. Aber leider können wir auch heute noch nicht mit Bestimmtheit sagen, welche von beiden Formeln dem Apiol aus Petersilie und welche dem aus Dillöl zukommt. Hierzu sind noch weitere Untersuchungen nöthig, die wir indessen bisher noch nicht haben ausführen können.

Dem Apion von der Formel I könnte übrigens noch eine dritte Apiolformel:

$$C_6H\begin{cases} O \\ O \end{cases}\!>CH_2 \quad \begin{matrix}(6)\ (2)\\(5)\ (3)\end{matrix}$$
$$\begin{matrix} OCH_3 & (4)\ (4)\\ OCH_3 & (3)\ (5)\\ C_3H_5 & (1)\ (1)\end{matrix}$$

entsprechen, in der indessen die Gruppe »C_3H_5« der Bioxymethylengruppe benachbart 1.2.3 oder 1.5.6 wäre; es ist das nicht unmöglich, aber doch weniger wahrscheinlich.

Nachstehend geben wir noch tabellarisch geordnet eine kurze Uebersicht der Eigenschaften der Körper beider Reihen:

	Apiol aus Petroselinum sativum Hoffm.	Isapiol aus Petroselinum sativum Hoffm.	Apiol aus Anethum graveolens Lin.	Isapiol aus Anethum graveolens Lin.
Schmelzpunkt:	30°	55—56°	flüssig	44°
Siedepunkt:	unter gewöhnl. Druck: 294°	unter gewöhnl. Druck: 304°	unter gewöhnl. Druck: 285°	unter gewöhnl. Druck: 296°
	unter 33—34 mm Druck: 179°	unter 33—34 mm Druck: 189°	unter 11 mm Druck: 162°	—

	Schmelzpunkt-Tabelle der Derivate des Apiol aus Petersilienöl	Apiol aus Dillöl
Bibromid des Bromapiols	88—89°, flache Nadeln [Ginsberg][1]	110°, lange feine Nadeln
Bibromid des Bromisapiols	120°, glänzende Blättchen [Ginsberg][1]	115°, Prismen
Apiolaldehyd	102°, kleine Nadeln	75°, lange Nadeln
Apiolsäure	175°, kleine Nädelchen	151—152°, lange feine Nadeln
Apiolketonsäure	160—172°, lange gelbe Nadeln	175°, schwach gelbe Blättchen
Bibromapion	99—100°, Prismen oder Nadeln	92°, feine Nadeln
Apion	79°, weisse Nädelchen	flüssig (?)
Dimethyldiacetylapionol	144°	85°
Tetramethylapionol	89°	89°

[1]) Diese Berichte **21**, 2514.

Zum Schluss der vorliegenden Mittheilung möchten wir nicht unterlassen, an dieser Stelle der bereitwilligen Unterstützung, die uns Hr. Felice Giordani bei Ausführung der Analysen zu Theil werden liess, zu gedenken.

Bologna, im Mai 1896.

---

323. G. Ciamician und P. Silber: Ueber Angelica-Oel.

(Eingegangen am 3. Juli.)

Das Oel von Angelica Archangelica ist schon einige Male Gegenstand von Untersuchungen gewesen. Müller[1]) und gleichzeitig Nandin[2]) untersuchten das Oel aus den Früchten; Müller entdeckte neben einer Valeriansäure in dem schwer flüchtigen Antheil des Oels die Oxymyristinsäure. Auch ein bei 172° siedendes Terpen war er im Stande zu isoliren. Dasselbe Terpen wurde dann später noch von Beilstein und Wiegand[3]) in dem Oel aus der Wurzel von Angelica Archangelica nachgewiesen. Nach letzteren Forschern besteht das ätherische Oel der Angelicawurzel fast ausschliesslich aus Terpenen oder enthält nebenbei nur geringe Mengen von Oxydationsproducten dieser Terpene.

Die höheren, schwer flüchtigen, bei der Destillation des Angelicawurzelöls im Grossen abfallenden Antheile sind bisher noch niemals näher untersucht worden. Da durch das freundliche Entgegenkommen des bekannten Leipziger Hauses Schimmel & Co., dem wir auch hier noch unseren Dank aussprechen wollen, uns eine gewisse Menge dieses Wurzelölnachlaufs zur Verfügung stand, haben wir Hrn. Felice Giordani unter unserer Aufsicht mit der näheren Untersuchung dieses Nachlauföls beauftragt und theilen hier in aller Kürze seine hierbei erhaltenen Resultate mit.

Wir wollen hier gleich bemerken, dass, neben einigen in untergeordneter Menge vorkommenden Körpern, die Hauptmenge des ganzen von uns untersuchten Oels wesentlich aus einem hoch siedenden Terpen und aus einer Oxysäure von der Zusammensetzung $C_{15}H_{30}O_3$ bestand. Diese Oxypentadecylsäure, die nicht im freien Zustand in dem Oel enthalten ist, sondern erst bei der Verseifung mit alkoholischem Kali entsteht, ist ein nächst höheres Homologes der von R. Müller seinerzeit im Angelicaöl entdeckten Oxymyristinsäure.

Der zur Untersuchung verwandte Oelnachlauf stellte eine dicke, dunkel bernsteinbraun gefärbte Flüssigkeit dar, von einem auf die

[1]) Diese Berichte 14, 2476. [2]) Bull. soc. chim. 39, 114 u. 406.
[3]) Diese Berichte 15, 1741.

Dauer nicht gerade angenehmen, entfernt an Moschus erinnernden Geruch. Er besass neutrale Reaction und war, als wir ihn erhielten, völlig klar. Durch ruhiges Stehen an einem kühlen Ort während des verflossenen Herbstes hatte sich am Boden der Flasche ein Absatz, bestehend aus feinen und äusserst voluminösen Krystallblättchen, abgeschieden. Dieselben, durch eine Filtration von dem Oel getrennt und dann auf Thonplatten abgesaugt, betrugen im Ganzen nur ca. 2 g und wurden öfter aus Aether und zuletzt aus Alkohol umkrystallisirt. Die sehr kleinen, schwach gelblichweissen, bei 74—77° schmelzenden Schüppchen von neutraler Reaction ergaben bei der Analyse einen Befund von 73.13 pCt. C und 11.72 pCt. H. Aus Mangel an Material mussten wir leider auf eine weitere Untersuchung verzichten.

Wir schritten nun sogleich zur Verarbeitung des von obigen Krystallen durch Filtration erhaltenen Oels. Durch eine Probedestillation in vacuo mussten wir uns indessen sehr bald überzeugen, dass an eine Trennung auf diesem Wege nicht zu denken war. Die einzelnen Fractionen (bei 20 mm) 125—156°, 156—193°, 193—230° stellten ein sehr complicirtes Gemisch dar, und einen irgendwie constanten Siedepunkt waren wir auch bei nochmaliger Wiederholung der Destillation der einzelnen Fractionen nicht zu beobachten im Stande. Es wurde daher das ganze Oel, ohne indessen auf einzelne Fractionen Rücksicht zu nehmen, einer Destillation in vacuo unterworfen und das erhaltene wenig gefärbte Destillat zu der weiter unten zu beschreibenden Verseifung mit alkoholischem Kali verwandt.

Bei dieser Destillation, die im Metallbad und unter ca. 20 mm Druck ausgeführt wurde, trat gegen Schluss bei 230° Zersetzung ein, kenntlich am Auftreten von dichten weissen Dämpfen und von einigen Tropfen Wasser in der Vorlage. Der im Kolben bleibende braune, sehr zähe Rückstand zeigte nach mehrtägigem Stehen Neigung zur Krystallisation. Durch systematisches Lösen desselben anfangs in warmem Aether, dann in Petroläther gelang es nach jedesmaligem Absaugen, die beim Erkalten abgeschiedene feste Masse von dem begleitenden Oel möglichst zu trennen. Zum Schluss krystallisirten wir dieselbe wiederholt aus Alkohol unter Zugabe von Thierkohle um und erhielten so weisse, mit einem Stich nach gelblich gefärbte Schüppchen vom Schmp. 68—70° und von neutraler Reaction, die bei der Analyse einen Befund von 74.69 pCt. C und 11.55 pCt. H ergaben.

Sowohl die jetzt, wie die früher beschriebenen, durch längeres Stehen freiwillig aus dem ursprünglichen Oel abgeschiedenen Krystalle scheinen, trotz der scheinbar grossen Differenz in der Analyse, in sehr naher Beziehung zu einander zu stehen. Beide Körper sind ihrem Verhalten nach wohl als Anhydride einer Oxysäure anzusprechen und verdanken wahrscheinlich ihre Bildung der hohen

Temperatur bei der Destillation. Es ist aber wohl möglich, dass in beiden Fällen, bedingt durch den Mangel an Material und durch die schwierige Reinigung, noch nicht völlig reine Präparate zur Analyse gelangten, so dass wir die Analysenzahlen nur einfach anführen möchten, ohne indessen weitere Folgerungen daran zu knüpfen.

Die Verseifung des einmal destillirten Oels mit alkoholischem Kali führten wir in der Weise aus, dass wir eine Lösung von 25 g Kali in 125 ccm gewöhnlichem Alkohol und 46 g Oel erhitzten. Der Kolbeninhalt färbt sich sogleich braun und wird nach 3 stündigem Kochen der Destillation auf dem Wasserbad unterworfen. Nachdem die Hauptmenge des Alkohols so entfernt ist, wird der Kolbeninhalt mit heissem Wasser genügend verdünnt und durch ein nasses Filter filtrirt. So gelingt es am einfachsten, ein auf der Oberfläche der alkalischen Lösung schwimmendes braunes Oel von der ersteren zu trennen. Ungleich weniger vortheilhaft erwies sich hingegen eine Destillation des ganzen Verseifungsproducts mit Wasserdampf, da dieselbe, bis alles Oel übergegangen war, sehr lange fortgesetzt werden musste. Das aus 46 g Angelicaöl so erhaltene, mit alkoholischem Kali nicht verseifbare, destillirte Oel betrug 18 g; bei der fractionirten Destillation sott es zwischen 240—270° und zeigte den charakteristischen Geruch der höheren Terpene. Wir haben von einer weiteren Untersuchung dieses Productes Abstand genommen und unser Hauptaugenmerk vielmehr auf die Untersuchung der von obigem Oel getrennten alkalischen Lösung gerichtet.

Letztere wurde unter Abkühlung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, und nachdem die schmutzig-gelb sich abscheidende, anfangs butterweiche Masse durch mehrstündiges Stehen eine mehr feste Consistenz angenommen hatte, wurde sie aufs Filter gebracht, kurz nachgewaschen, und dann zwischen Leinwand scharf abgepresst. Die Waschwässer von dieser Abscheidung, die einen starken Geruch nach den höheren Fettsäuren besassen, wurden einige Male ausgeäthert. Der Aetherrückstand, aus einem braun gefärbten Oel bestehend, wurde mit kohlensaurem Natron neutralisirt und diese Lösung ihrerseits wieder mit Aether behandelt.

Auf diese Weise gelingt es, die Natronsalzlösung von einer geringen phenolartigen Verunreinigung zu trennen. Sie wurde jetzt mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und die so in Freiheit gesetzte Säure mit Wasserdampf übertrieben.

Ein geringer Theil dieses Destillats wurde mit kohlensaurem Natron genau neutralisirt und die concentrirte Salzlösung mit Silbernitrat gefällt. Die käsige weisse Fällung gab bei der Analyse einen für Valeriansäure gut stimmenden Silbergehalt.

Analyse: Ber. für $C_5H_9O_2Ag$.

Procente: Ag 51.67.
Gef. » » 51.77.

Der grössere Theil der Säurelösung wurde hingegen durch Absättigung mit kohlensaurem Kalk in das Kalksalz übergeführt; dasselbe, aus fettglänzenden Schuppen bestehend, die in kaltem Wasser löslicher als in heissem sind, krystallisirte mit 5 Mol. Wasser, die es beim Trocknen auf 115—120° verlor.

Analyse: Ber. für $(C_5H_9O_2)_2Ca + 5H_2O$.
Procente: H_2O 27.10.
Gef. » » 27.68.

Die Kalkbestimmung hingegen ergab:

Analyse: Ber. für $(C_5H_9O_2)_2Ca$.
Procente: CaO 23.14.
Gef. » » 23.54.

Da der Wassergehalt des Kalksalzes der verschiedenen Valeriansäuren für dieselben sehr charakteristisch ist und ein Kalksalz mit 5 Mol. Wasser nur die Trimethylessigsäure und die Methyläthylessigsäure aufweisen, da von diesen beiden letzteren aber das Vorkommen der Methyläthylessigsäure in dem Angelicaöl bereits nachgewiesen wurde, ist es sehr gerechtfertigt, das vorliegende Salz als Methyläthylessigsauren Kalk anzusprechen.

Die oben erwähnte, aus dem ursprünglichen Verseifungsproduct auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure abgeschiedene feste, scharf abgepresste Säure wurde aus Aether unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Nach viermaliger Krystallisation gelingt es leicht, dieselbe völlig rein in Gestalt kleiner weisser sternförmig gruppirter Nädelchen vom Schmp. 84° zu erhalten. Die Analyse ergab Zahlen, welche mit der Formel »$C_{15}H_{30}O_3$« gut übereinstimmen.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{30}O_3$.
Procente: C 69.76, H 11.63.
Gef. » » 69.53, 70.03, 69.60, 69.54, » 11.61, 11.64, 11.61, 11.62.

Die Oxypentadecylsäure, der Menge nach das Hauptproduct des ganzen von uns untersuchten Oelnachlaufs ausmachend, ist in demselben nicht im freien Zustande vorhanden, sondern wahrscheinlich in Gestalt von Aether oder einer anderen Verbindung enthalten, denn nach dem Schütteln des ursprünglichen Oels mit einer 5procentigen Kalilösung gelang es uns nicht, die Säure in der Kalilösung nachzuweisen. Die Säure, leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, Essigäther, Aceton, Benzol, ist unlöslich in Wasser, sowohl kaltem wie warmem, und nur sehr schwer löslich in Petroläther. Als bestes Krystallisationsmittel erwies sich gewöhnlicher Aether.

Beim Erhitzen unter Druck mit verdünnter Schwefelsäure wird die Oxypentadecylsäure nicht angegriffen.

Zur weiteren Bestätigung der Formel stellten wir noch das Baryumsalz dar. Eine warme alkoholische Säurelösung wurde mit

alkoholischem Ammoniak genau neutralisirt; das beim Erkalten herausfallende Ammonsalz stellt eine weisse gallertartige Masse dar. Die heisse Lösung des letzteren, mit Chlorbaryum im Ueberschuss versetzt, lässt ein weisses, schweres Pulver fallen, das auf dem Filter mit Wasser genügend gewaschen, getrocknet und dann noch mit Aether, um Spuren von freier Säure zu entfernen, behandelt wurde. Die Baryumbestimmung ergab:

Analyse: Ber. für $(C_{15}H_{29}O_3)_2Ba$.

Procente: Ba 21.04.

Gef. » » 20.87.

Das Acetylproduct, die Acetyloxypentadecylsäure, erhielten wir durch Einwirkung von Acetylchlorid auf die Säure. Nach Entfernung des überschüssigen Acetylchlorids wurde der Kölbcheninhalt mit Wasser versetzt und die weisse flockige Masse mit Wasser genügend ausgewaschen. Nach dem Trocknen aus Petroläther umkrystallisirt, erhielten wir die Verbindung in Gestalt leichter perlmutterglänzender, bei 59° schmelzender Schüppchen.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{29}(C_2H_3O)O_3$.

Procente: C 68.00, H 10.66.

Gef. » » 68.00, » 10.72.

Jod- und Bromwasserstoffsäure wirken leicht auf die Oxypentadecylsäure ein unter Substitution des Hydroxyls durch das entsprechende Halogen. Ein Versuch, durch Reduction mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung von der Brompentadecylsäure zur entsprechenden fetten Säure, $C_{15}H_{30}O_2$, zu gelangen, verlief erfolglos, indem Oxypentadecylsäure zurückerhalten wurde. Wir geben im Nachfolgenden noch eine kurze Beschreibung der beiden Halogenpentadecylsäuren.

Brompentadecylsäure wird erhalten durch Erhitzen von Oxypentadecylsäure mit der 5fachen Menge rauchender Bromwasserstoffsäure im Rohr während 15 Stunden im Wasserbad. Die aus der Bromwasserstoffsäure abgeschiedene fettglänzende, gelbliche Säuremenge wird nach dem Trocknen über Aetzkali mehrere Male aus Petroläther umkrystallisirt und werden so kleine weisse perlmutterglänzende Schuppen vom Schmp. 65° erhalten.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{29}BrO_2$.

Procente: Br 24.92.

Gef. » » 24.12.

Jodpentadecylsäure. Beim Zufügen einer Eisessig-Jodwasserstoffsäure (40 pCt.) zu fein gepulverter Oxypentadecylsäure erfolgt nach einigem Schütteln leicht völlige Lösung, aus derselben scheiden sich jedoch nach kurzem Stehen die Krystalle der neuen Säure ab. Dieselben werden filtrirt, mit schwefliger Säure gewaschen und nach

dem Trocknen aus Alkohol umkrystallisirt. Die erhaltenen Krystalle gleichen im Aussehen der vorigen Säure und schmelzen bei 78—79°.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{29}JO_2$.
Procente: J 34.51.
Gef. » » 35.00.

Berichtigungen.

Jahrgang **29**, Heft 9, Ref. S. 472, Z. 15 u. 7 v. u. lies: »**A. G. Green und R. Jansen, Clayton bei Manchester**« statt »A. G. Green und R. Clayton in Manchester«.

» **29**, » 9, S. 1455, Z. 10 v. o. lies: »**Propanal, Methylpropanal, Paraäthanal, Phenylmethanal**« statt »Paraäthanal, Propanal, Methylpropanal, Phenylmethanal«.

» **29**, » 9, S. 1456, Z. 10 v. o. lies: »**0.02**« statt »2.02«.

» **29**, » 9, S. 1536, Z. 22 v. o. lies: »**Aethylalkohol und Wasser**« statt »Methylalkohol und Wasser«.

» **29**, » 9, S. 1536, Z. 24 v. o. lies: »**Aethylalkohol**« statt »Methylalkohol«.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S., Stallschreiberstr. 45/46.

Sitzung vom 13. Juli 1896.

Vorsitzender: Hr. H. Landolt, Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Herr Jaffé beanstandet in dem Protocoll der ausserordentlichen General-Versammlung den Bericht über den von ihm gestellten und von der Versammlung abgelehnten Antrag. Derselbe habe bezweckt, die Befugnisse des Vorstandes einzuschränken und nicht zu erweitern; er habe daher in dem von der ausserordentlichen General-Versammlung angenommenen Antrage des Vorstandes die Worte »andere gemeinnützige und besonders literarisch-chemische Unternehmungen« durch die Worte »andere literarisch-chemische Unternehmungen« ersetzen und nicht nur, wie in dem Protocoll angegeben, das Wort »gemeinnützliche« unterdrücken wollen.

Herr E. Fischer macht den Vorredner darauf aufmerksam, dass die eine oder andere Fassung des Protocolls an dem Ergebnisse der ausserordentlichen General-Versammlung nichts ändere, und dass derartige Ungenauigkeiten im Protocoll mit Sicherheit sich nur vermeiden lassen, wenn die Antragsteller ihre Anträge dem Bureau schriftlich einreichen.

Im Auftrage des Herrn Tiemann, welcher am Erscheinen in der Sitzung verhindert ist, übergiebt Herr Reissert der Gesellschaft ein Exemplar des neu erschienenen Werkes von Hrn. Béhal: »Traité de chimie organique«, T. 1, welches der Verfasser als Geschenk für die Bibliothek der Gesellschaft eingesandt hat. Herr Reissert bemerkt dazu, das vorliegende Buch, welches die acyklischen organischen Verbindungen behandle, sei deshalb besonders geeignet, das lebhafte Interesse der Chemiker zu erwecken, weil in demselben zum ersten Mal ein Lehrbuch der organischen Chemie vorliege, in welchem die neue Nomenclatur in systematischer Weise durchgeführt sei.

Die Klarheit und Uebersichtlichkeit in der Anordnung des reichen Stoffes lasse erhoffen, dass es auch gelingen werde, für die in dem vorliegenden Theil noch nicht behandelten cyklischen Verbindungen eine ähnliche klare und systematische Bezeichnungsweise zu erdenken.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden verkündet die Herren:

Weinlig, Dr. Karl, } Karlsruhe;
Schmidt, Dr. Karl, }
Landsberger, W., Charlottenburg;
Hartmann, E., Honolulu;
Fontein, Director W. A. C., Harlingen;
Czopp, Dr. Natan, Lemberg;
Ridder, H., }
Rees, W., }
Rast, A., } Erlangen;
Härtel, Fr., }
Demeler, K., }
Sachs, Dr. J., Lodz;
Koslowsky, H., } Zürich;
Ruthe, H., }
Mann, E., Tübingen.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Illig, Robert, } Physik.-chem. Labor., Universität Giessen
Rapp, Otto, } (durch H. Finger und K. Elbs);
Grunwald, Emil, Müllerstr. 170/71, Berlin N. (durch G. Merling und A. Schmidt);
Tyrer, Thomas, Stratford, London E. (durch R. Meldola und J. W. Streatfeild);
Günther, Adolf, Memelerstr. 43, Berlin (durch S. Gabriel und R. Stelzner);
Muthmann, Prof. Dr. W., Arcisstr. 1, München } (durch J. Thiele und K. A. Hofmann).
Casares, Prof. Dr. José, Universität, Barcelona }

Der Vorsitzende:
H. Landolt.

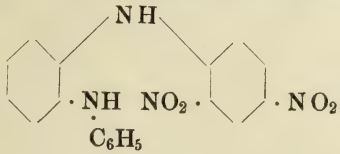
Der Schriftführer:
I. V.
W. Will.

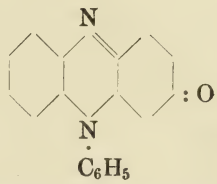
Mittheilungen.

324. F. Kehrmann und H. Bürgin: Synthese des Aposafranons.

(Eingegangen am. 4. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Vor mehreren Jahren [1]) hat der Eine von uns mitgetheilt, dass das Dinitrophenyl-*o*-aminodiphenylamin (I)

I. 

II. 

mit Benzil erhitzt eine rothe Schmelze giebt, welche, mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, ein in rothbraunen Nadeln krystallisirendes Chlorhydrat liefert.

Das kürzlich neu aufgenommene Studium dieser Reaction hat nun zu dem überraschenden Resultat geführt, dass das Benzil an der Bildung des rothen Körpers nicht betheiligt ist, sondern nur als Lösungsmittel dient, und dass dieser mit dem kürzlich[2]) aus Aposafranin erhaltenen Aposafranon (II) identisch ist.

1 g Dinitrophenyl- *o* -aminodiphenylamin wurde mit 20 g Benzoësäure in einem Kölbchen bis zum Sieden erhitzt. Die anfangs rothbraune Lösung färbte sich langsam carminroth, indem Stickstoffoxyde entwichen und an der Luft rothe Dämpfe bildeten. Nach 5 Minuten war die Umwandlung beendet. Die erstarrte und gepulverte Masse wurde mit verdünntem Ammoniak zum Sieden erhitzt, abgekühlt, filtrirt, mit Wasser gewaschen und der Niederschlag mit siedendem Alkohol von 50 pCt. ausgezogen, welcher das Aposafranon mit fuchsinrother Farbe auflöst, während geringe Mengen eines unlöslichen violetten Körpers zurückbleiben. Das Filtrat schied nach dem Einengen und Erkalten das Aposafranon in grünglänzenden Nadeln aus, welche gleichzeitig mit einem aus Aposafranin dargestellten Präparat scharf bei 248—249° schmolzen.

Auch in allen übrigen Eigenschaften stimmten beide Producte völlig überein, so dass an ihrer Identität nicht gezweifelt werden kann.

Es braucht wohl kaum hervorgehoben zu werden, dass diese Synthese des Aposafranons einen directen Beweis für die symmetrische Phenosafranin-Formel in sich schliesst, jedoch soll die Theorie dieser Reaction bei anderer Gelegenheit erörtert werden.

---

[1]) Kehrmann und Messinger, Journ. prakt. Chem. [2] 46, 572.

[2]) Jaubert, diese Berichte 28, 275; Kehrmann, diese Berichte 28, 1716.

Was die Eigenschaften des Aposafranons betrifft, so ist dasselbe eine ausgeprägte, wenn auch schwache Base, welche sich in verdünnten Mineralsäuren mit rothgelber Farbe zu gut krystallisirenden Salzen löst.

Aus einer solchen Lösung in kalter verdünnter Salzsäure fällt auf Zusatz von mehr Säure leicht das Chlorhydrat in rothbraunen glänzenden Krystallen, welche sehr dem Chlorür des Acetylaposafranins ähneln, jedoch durch viel Wasser hydrolysirt werden.

Mit Essigsäure bildet Aposafranon kein Salz. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist in dünnen Schichten grün, in dicken purpurroth gefärbt.

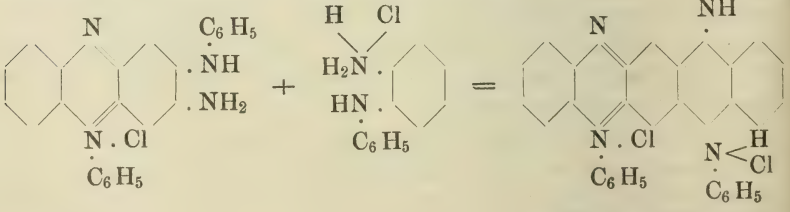
Meine früher [1]) gemachte Angabe, dass Aposafranon [2]) aus Aposafranin durch kurzes Erwärmen mit verdünnter Natronlauge (und zwar recht glatt) entstehe, halte ich auf Grund quantitativer Versuche, welche Hr. Schaposchnikoff inzwischen auf meine Veranlassung ausgeführt hat, gegenüber den HHrn. Fischer und Hepp mit aller Entschiedenheit aufrecht. Die gegentheilige Behauptung [3]) der genannten Forscher vermag ich mir nicht zu erklären. F. K.

---

325. F. Kehrmann und H. Bürgin: Ueber ein mit Diphenylfluorindindichlorhydrat isomeres Azoniumchlorid.

(Eingegangen am 4. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Schmilzt man das Chlorid des rothen Oxydationsproductes des Orthoaminodiphenylamins mit dem Chlorhydrat dieser letzteren Base und mit Benzoësäure zusammen, so entsteht neben wenig Diphenylfluorindindichlorhydrat als Hauptproduct ein damit isomeres Chlorid von den Eigenschaften eines Azoniumchlorids, dessen Bildung vermuthlich der folgenden Gleichung entspricht.



$+ NH_3 + NH_2 . C_6H_5.$

[1]) Diese Berichte 28, 1716.

[2]) Damals von mir »Benzolindon« genannt, weil ich den Körper für identisch mit dem Fischer-Hepp'schen Benzolindon hielt, und mir die Unrichtigkeit der von diesen Chemikern ihrem sogen. Benzolindon gegebenen Formel noch nicht bekannt war.

[3]) Diese Berichte 28, 2286. Anmerkung 2.

Die neue Verbindung wurde nach folgendem Verfahren in grösserer Menge gewonnen.

3.5 g Oxydationsproduct, 3.8 g Phenyl-*o*-phenylendiamin, beide als Chloride, und 75 g Benzoësäure wurden auf 260° erhitzt, die blau gewordene Schmelze in soviel siedendem Alkohol gelöst, dass beim Erkalten die Benzoësäure nicht auskrystallisirte, mit 5 ccm 20 procentiger Salzsäure versetzt und 12 Stunden bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Die ausgeschiedenen metallisch-grünen Nadeln, welchen einige kupferglänzende Krystalle von Diphenylfluorindindichlorhydrat beigemengt waren, wurden nach zweimaligem Umkrystallisiren aus der eben ausreichenden Menge siedenden Alkohols rein erhalten und zur Analyse bei 110° getrocknet. Die Ausbeute betrug etwa 2.5 g.

Analyse: Ber. für $C_{30}H_{22}N_4Cl_2$.

Procente: C 70.72, H 4.32, N 11.00, Cl 13.94.

Gef. » » 70.45, » 4.41, » 11.13, » 13.48.

Das neue Chlorid besitzt demnach dieselbe procentische Zusammensetzung, wie das kürzlich[1]) beschriebene Chlorhydrat des Diphenylfluorindins, jedoch ganz andere Eigenschaften. Es löst sich in Wasser, besonders in siedendem, ohne Hydrolyse, leicht mit prächtig blauer Farbe, ebenso in Alkohol. Diese Lösungen zeigen keine Fluoreszenz. Auf Zusatz von Ammoniak oder fixen Alkalien fällt die entsprechende Base als blaugrüner, fein krystallinischer, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

Indem wir uns die ausführliche Untersuchung dieser interessanten Verbindung vorbehalten, möchten wir in Bezug auf eine im letzten Heft dieser Berichte[2]) erschienene Mittheilung von Fischer und Dischinger bemerken, dass wir die Bildung von Monophenylfluorindin aus Anilinoaposafranin und Orthophenylendiamin ebenfalls festgestellt haben, und dass uns ein nochmaliges Studium der Oxydation des *o*-Aminodiphenylamins ebenfalls die völlige Identität des betreffenden Oxydationsproductes mit Anilinoaposafranin ergeben hat. Die frühere Angabe[3]), dass dieses Oxydationsproduct scharf bei 189—190° schmelze, hat sich bei nochmaliger Controlle als vollständig richtig erwiesen, denn auch vollkommen reines Anilinoaposafranin, aus Aposafranin hergestellt, zeigt denselben Schmelzpunkt 189—190°, wie wir uns wiederholt überzeugt haben.

Man beobachtet jedoch diesen Schmelzpunkt scharf nur bei raschem Erhitzen, während im umgekehrten Fall beide Präparate bei 188° sintern und erst gegen 204° vollkommen geschmolzen sind, indem gleichzeitig eine sich durch Aufsteigen der Flüssigkeit im Schmelzröhrchen bemerklich machende Zersetzung beginnt.

[1]) Diese Berichte 29, 1251. [2]) Diese Berichte 29, 1602.

[3]) Diese Berichte 28, 1715.

Auf die Bemerkung[1]) der Herren Fischer und Hepp, dass es nicht nöthig sei, die Temperatur von 250° zur Darstellung der Fluorindine anzuwenden, erwidern wir, dass diese Temperatur allerdings nöthig ist, wenn man die Darstellung durch Erhitzen im offenen Gefäss mit Benzoësäure als Lösungsmittel bewirkt, wie wir es beschrieben haben. Dass man niedrigere Temperaturen anwenden kann, falls man, wie es die genannten Forscher thun, unter hohem Druck in zugeschmolzenen Röhren operirt, bezweifeln wir keineswegs. Wir haben ferner[2]) nicht behauptet, dass es unmöglich sei, Monophenylfluorindin unverändert aus Benzoëäther umzukrystallisiren, sondern nur, dass uns dieses nicht gelungen sei, was unserer Meinung nach nicht dasselbe ist.

Da die erwähnten Chemiker ihre frühere unrichtige Angabe, dass das Oxydationsproduct des Orthoaminodiphenylamins mit Orthophenylendiamin erhitzt Diphenylfluorindin liefere, neuerdings auf einen Druck- oder Schreibfehler zurückführen, uns aber bei dieser Gelegenheit den Vorwurf unaufmerksamen Lesens ihrer Abhandlung machen[3]), so bitten wir den sich etwa dafür interessirenden Leser, einmal Berichte 28, Seite 295 nachzusehen und sich sein Urtheil über den Fall dadurch selbst zu bilden.

Genf, Universitätslaboratorium, Juni 1896.

---

326. Roland Scholl: Zur Darstellung des Bromcyans sowie des Mono- und Dibromnitromethans.

(Eingegangen am 4. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Wohl).

Versuche zur Darstellung des wahren Nitroacetonitrils, über welche ich demnächst berichten werde, gaben Veranlassung zu dieser kleinen Arbeit.

1. Bromcyan.

Die von Langlois herrührende Vorschrift[4]) zur Darstellung des Bromcyans — Eintragen von Brom in conc. Cyankaliumlösung — leidet an dem misslichen Uebelstande, dass sich beim Zutropfen des Broms selbst bei guter Eiskühlung in Folge der Einwirkung des gebildeten Bromcyans auf das Cyankalium schwarzbraune azulmartige Massen ausscheiden, welche den Endpunkt der Reaction verdunkeln und die Ausbeuten vermindern. Verwendet man berechnete Mengen Brom, so geht beim nachherigen Destilliren neben dem Bromcyan massenhaft Brom mit über; nimmt man zu wenig Brom, so

[1]) Diese Berichte 29, 1608. [2]) l. c. 1608 unten. [3]) l. c. 1607.
[4]) Ann. d. Chem. Suppl. 1, 384.

schäumt die Masse beim Destilliren stark auf und die Ausbeute an Bromcyan kann auf Null herabgedrückt werden. Diese Uebelstände werden vermieden, wenn man Cyankalium und Brom in umgekehrter Reihenfolge zur Reaction bringt, also das Cyankalium in das Brom einträgt, so dass eine Einwirkung des gebildeten Bromcyans auf überschüssiges Cyankalium ausgeschlossen bleibt.

Eine auf 0° abgekühlte Lösung von 65 g »reinem« (96 bis 98procentigem) Cyankalium in 120 g Wasser wird unter Eiskühlung und beständigem Schütteln in 150 g Brom, welches man mit wenig Wasser überschichtet, tropfenweise eingetragen. Trotzdem auch bei dieser Versuchsanordnung jeder zugesetzte Tropfen, besonders im Anfange, heftiges Zischen bewirkt, verläuft die Einwirkung ohne jede Ausscheidung brauner Substanzen quantitativ. Auch braucht man die Temperatur nicht ängstlich auf 0° zu halten, da selbst ein zeitweiliges Ansteigen bis 30° Reinheit und Ausbeute des Productes nicht beeinträchtigt. Gegen Ende der Reaction scheidet sich ein krystallinischer Körper in solcher Menge ab, dass die Flüssigkeit zu einem dicken Brei gesteht. Es ist dies wahrscheinlich eine Doppelverbindung von Bromcyan mit Bromkalium, welche sich bei nachfolgendem Destilliren wieder spaltet. Ist das am Boden befindliche Brom verschwunden, was ziemlich genau mit dem Ende des Zusatzes der angegebenen Cyankaliummenge zusammenfällt, so fügt man noch einige Tropfen Cyankalium hinzu, bis die Bromfarbe der Lösung gerade in Gelb übergegangen ist, aber nicht mehr, da ein weiterer Zusatz Braunfärbung unter Bildung azulmähnlicher Massen bewirkt. Die ganze Reactionsmasse wird nun aus einer Retorte in einem auf 65 bis 70° erwärmten Wasserbade destillirt, wobei man aus den 156 g angewandten Broms gegen 90 g, d. h. 90 pCt. der berechneten Menge, noch feuchten Bromcyans in schneeweissen Nadeln erhält. Zum Trocknen kann es nochmals über Chlorcalcium destillirt werden.

Die Methode ist bequem und gestattet, das Bromcyan in beliebigen Mengen in chemisch reinem Zustande zu gewinnen.

2. Monobromnitromethan.

Tscherniak[1]), welchem wir die Kenntniss des Mono- und Dibromnitromethans verdanken, hat zur Darstellung dieser Körper die Natriumsalze des Nitro- und Monobromnitromethans bezw. deren wässrige Lösungen in die berechneten Mengen Brom eingetragen, welches er zur Mässigung der Reaction mit Eisstückchen versetzt hatte. Arbeitet man nach diesem Verfahren, so erhält man das Monobromnitromethan nach öfterem Fractioniren zwar rein, aber in ungenügenden Ausbeuten. Die Reindarstellung des Dibromnitromethans lässt sich dagegen auf diesem Wege nicht bewirken.

[1]) Ann. d. Chem. **180**, 128 und 130.

Arbeitet man, wie ich im Folgenden ausführen werde, bei völligem Ausschluss von Wasser, um dadurch einer theilweisen Zersetzung der, namentlich in der bromirten Reihe gegen Wasser empfindlichen Natriumsalze vorzubeugen, so erhält man die genannten Körper leicht im Zustande völliger Reinheit und in bedeutend besseren Ausbeuten als nach dem Verfahren von Tscherniak. Zur Darstellung des Monobromnitromethans verfährt man folgendermaassen:

Das durch Vermischen der Lösungen von 10 g Nitromethan in 50 g absol. Alkohol und von 3.5 g Natrium in 70 g absol. Alkohol erhaltene, mit Aether gewaschene und getrocknete, Krystallalkohol enthaltende Natriumnitromethan wird auf Fliesspapier zu einem Pulver zerdrückt und nun allmählich unter Eiskühlung in eine Lösung von 22 g Brom in 100 g Schwefelkohlenstoff eingetragen. Im Anfang ist jeder Zusatz von heftigem Zischen begleitet. Nach dem Eintragen des Salzes wird das ausgeschiedene Bromnatrium durch Wasserzusatz in Lösung gebracht, überschüssiges Brom durch wässrige schweflige Säure entfernt und die Schichten im Scheidetrichter getrennt. Das nach dem Abtreiben des Schwefelkohlenstoffs aus dem Wasserbade zurückbleibende Monobromnitromethan geht beim Destilliren nach einem geringen Vorlaufe sofort zwischen 145 bis 146° (uncorr.) über und zwar in einer Ausbeute von 60 g aus 55 g Nitromethan. Nach nochmaliger Destillation siedet es constant bei 146° unter 715 mm Druck (uncorr.), während Tscherniak als Siedepunkt des Monobromnitromethans 143 bis 144° angiebt.

3. Dibromnitromethan.

Die Darstellung des Dibromnitromethans ist Tscherniak erst »nach vielen vergeblichen Versuchen, die an der leichten Zersetzbarkeit des Monobromnitromethankaliums scheiterten« gelungen. Die Reindarstellung des Körpers (Siedepunkt nach Tscherniak 155 bis 160°) lässt sich aber nach seinem Verfahren, wie ich mich überzeugt habe, selbst durch nachheriges achtmaliges Fractioniren im Vacuum nicht bewirken, was zu der Annahme führt, dass Tscherniak keine reine Substanz in Händen hatte, sondern ein Gemisch mit Mono- und Tribromnitromethan, dessen zufällige Zusammensetzung bei der Analyse zu den für Dibromnitromethan berechneten Zahlen führte.

Reines Dibromnitromethan erhält man dagegen leicht wieder bei völligem Ausschluss von Wasser. Das für die Reaction nöthige Natriumsalz des Monobromnitromethans, welches Tscherniak in reiner fester Form unbekannt geblieben ist, kann durch Fällen einer alkoholischen Lösung von Monobromnitromethan mit einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylat leicht rein erhalten

werden. Es bildet mit Aether gewaschen und über concentrirter Schwefelsäure getrocknet ein gelbes Pulver, welches beim Schlag mit dem Hammer und bei gelindem Erwärmen explodirt, sich aber in trockenem Zustande über concentrirter Schwefelsäure längere Zeit unverändert hält. → see errata V. 30³ for 3447

Zur Darstellung des Dibromnitromethans verfährt man folgendermaassen: 20 g Monobromnitromethan werden in 50 g Alkohol gelöst und mit 1.6 g Natrium in 32 g Alkohol versetzt. Das mit Aether gewaschene und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Salz wird nach vorsichtigem Zerdrücken der Brocken auf Fliesspapier unter Eiskühlung allmählich in eine Lösung von 9.2 g Brom in 50 g Schwefelkohlenstoff eingetragen. Das ausgeschiedene Bromnatrium wird sodann durch Wasserzusatz in Lösung gebracht, noch vorhandenes Brom durch wässrige schweflige Säure entfernt, die Schwefelkohlenstoffschicht abgezogen und das nach dem Abtreiben des Schwefelkohlenstoffs zurückbleibende Oel im Vacuum fractionirt. Nach zweimaligem Fractioniren erhält man ein ganz reines Destillat von Dibromnitromethan vom Siedepunkt 58.5 bis 60° (uncorrig., Barom. 13 mm, Temperatur des Bades 75°).

Dibromnitromethan färbt die Haut roth. Seine Alkalisalze lassen sich wegen ihrer starken Löslichkeit in Alkohol nur mit grossen Verlusten erhalten. Das Natriumsalz fällt überhaupt nur aus ganz conc. alkohol. Lösung, leichter erfolgt die Darstellung des Kalisalzes, indem man 10 g Dibromnitromethan in 15 g absolutem Alkohol mit einer Lösung von 1.6 g Kalium in 15 g absol. Alkohol unter guter Eiskühlung rasch versetzt. Das Kalisalz fällt sofort in einer Ausbeute von 4.5 g aus, wird rasch abgesaugt und mit Aether gewaschen. Es bildet ein orangerothes Pulver, welches sich beim Erhitzen plötzlich, aber ohne Explosion, unter Hinterlassung von Bromkalium zersetzt. Seine alkoholische Lösung ist dunkelroth.

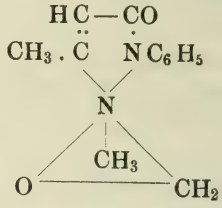
Es ist wohl anzunehmen, dass auch die Darstellung aller übrigen gebromten Nitrofettkörper zweckmässiger als nach dem bisher benutzten Verfahren auf dem hier beschriebenen Wege, also bei völligem Ausschluss von Wasser, vorgenommen werden dürfte.

Chem. Laboratorium der Techn. Hochschule Karlsruhe.

327. Friedrich Stolz: Ueber das »Formopyrin« von Marcourt.

(Eingegangen am 4. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Wohl.)

Vor Kurzem beschrieb M. E. Marcourt im Bull. soc. chim.[1]) unter dem Namen »Formopyrin« eine neue Verbindung von Antipyrin mit Formaldehyd. Marcourt stellte diesen Körper dar durch Mischen und Stehenlassen einer Lösung gleicher Moleküle Formaldehyd und Antipyrin. Das nach acht bis zehn Tagen auskrystallisirte Product reinigte er durch Umkrystallisiren aus Weingeist und erhielt so farblose Krystalle vom Schmp. 142°. Auf Grund verschiedener Analysen und einer Molekulargewichtsbestimmung ertheilt Marcourt der Substanz die Formel $C_{12}H_{14}N_2O_2$ und die Constitution:



Die Zusammensetzung des fraglichen Körpers ist aber ebensowenig richtig, wie die ohne Analogie dastehende Constitutionsformel.

Das »Formopyrin« von Marcourt ist vielmehr nichts anderes als das schon zweimal entdeckte Methylendiantipyrin[2]), das mit einem Molekül Wasser krystallisirt.

Eine Wiederholung der Darstellung des »Formopyrins« von Marcourt und ein Vergleich mit Methylendiantipyrin zeigte dies auf das Deutlichste. Die lufttrockene Substanz schmolz im Gegensatz zu Marcourt nicht bei 142°, sondern in Uebereinstimmung mit den Angaben Pellizzari's bei 155—156° unter Aufschäumen. Bei 130° getrocknet schmolz die Substanz bei 179° den Angaben Pellizzari's entsprechend.

Eine Elementaranalyse der lufttrockenen Substanz ergab:

Procente: C 67.4, H 7.2, N 14.2.

Für $C_{23}H_{24}N_4O_2 + H_2O$ berechnen sich:

Procente: C 67.98, H 6.4, N 13.79.

Marcourt findet:

Procente: C 65.88, 66.4, 66.41, 65.66, H 6.58, 6.06, 6.46, 5.97, N 12.42.

---

[1]) 1896, T. XV, 520. Étude chimique d'un nouveau composé d'antipyrine et d'aldéhyde formique (formopyrine).

[2]) Pellizzari, Gazz. chim. it. 19, 413; Ann. d. Chem. 255, 246; Schuftan, diese Berichte 28, 1180.

Zur Molekulargewichtsbestimmung verwandte Marcourt die lufttrockene, also krystallwasserhaltige Substanz, wodurch sich sein Irrthum auf das Einfachste erklärt. Da sowohl das »Formopyrin« Marcourt's wie auch das Methylendiantipyrin Pellizzari's krystallographisch untersucht sind, so bot ein Vergleich beider Messungen ein sicheres Mittel zum Identificiren genannter Substanzen. Hr. Prof. Muthmann in München hatte die Güte, mir darüber, sowie über die Molekulargewichtsbestimmungen von »Formopyrin« und Methylendiantipyrin Folgendes mitzutheilen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen besten Dank sage.

Vergleich von »Formopyrin« Marcourt und Methylendiantipyrin.

Die Krystallmessungen der beiden Substanzen von Bartalini (Gazz. chim. it. **19**, 414) und von Goguel (Bull. soc. min. franç. 1895, 28) beweisen, dass Identität vorliegt. Der Habitus ist in beiden Fällen derselbe, monosymmetrische Tafeln vorherrschend (001), ausserdem (111), ($\bar{1}11$), (110) und (010). Die Hauptwinkel sind folgende:

	Bartalini	Goguel
(110) : ($1\bar{1}0$)	100° 13′ — 100° 46′	100° 30′
(001) : ($\bar{1}11$)	52° 6′ — 53° 12′	53° 5′ — 53° 18′
(001) : (111)	48° 10′ — 50° 0′	49° 3′
(001) : (110)	86° 41′ — 87° 51′	86° 34′

Da nach den Angaben beider Krystallographen die Flächen nicht besonders gut, namentlich (001) gestreift und gekrümmt war, so sind die Differenzen Beobachtungsfehlern zuzuschreiben und kann die Identität als festgestellt gelten.

Das Molekulargewicht der Substanz wurde von Marcourt durch Gefrierpunktserniedrigung in Eisessiglösung bestimmt und zwar fand derselbe die Zahl 218, während sich für Methylendiantipyrin $C_{23}H_{24}N_4O_2$ 388 berechnet. Diese Abweichung findet ihre Erklärung darin, dass die Substanz mit einem Molekül Krystallwasser erhalten wird. Wird dies wasserhaltige Product in Eisessig aufgelöst, so findet selbstverständlich Zerfall in zwei Moleküle, $C_{23}H_{24}N_4O_2$ und H_2O statt, in Folge dessen muss die Depressionsbestimmung die Zahl $\frac{388+18}{2} = 203$ ergeben. Der Grund, weshalb Marcourt die Hälfte des theoretischen Werthes fand, ist derselbe, welcher zur Folge hat, dass man bei der Dampfdichtebestimmung mancher Körper, beispielsweise des Chloralhydrats, den halben Werth für das Molekulargewicht findet.

Die Versuche, welche mit den mir zur Verfügung stehenden Präparaten ausgeführt wurden, ergaben die Richtigkeit der obigen Ausführungen. Die Molekulargewichtsbestimmungen der wasserfreien, bei 130° getrockneten Substanz, wurden sowohl nach der Gefriermethode in Eisessig (No. 1), als auch nach der Siedemethode in Benzol (No. 2) ausgeführt; No. 3 und No. 4 nach der Gefriermethode.

1. »Formopyrin« Marcourt, bei 130° getrocknet, wasserfrei:

angewendet: Eisessig	18.0 g
» Substanz	0.4920 g
beobachtete Erniedrigung	0.27°
Molekulargewicht	392.8

2. Methylendiantipyrin, bei 130° getrocknet, wasserfrei:

angewendet: Benzol	50.0 g
» Substanz	0.8265 g
beobachtete Siedepunktserhöhung .	0.11°
Molekulargewicht	401

3. »Formopyrin« Marcourt, lufttrocken:

angewendet: Eisessig	18.0 g
» Substanz	0.7488 g
beobachtete Erniedrigung	0.72°
Molekulargewicht	222

4. Methylendiantipyrin + H_2O:

angewendet: Eisessig	18.0 g
» Substanz	0.5710 g
beobachtete Erniedrigung	0.56°
Molekulargewicht	211

München, 30. 6. 1896. Muthmann.

Es unterliegt somit keinem Zweifel, dass das »Formopyrin« von Marcourt identisch ist mit Methylendiantipyrin und ist das »Formopyrin« aus der Literatur zu streichen.

Nachschrift. In einem Briefe vom 18. Juli theilt mir Hr. Prof. Pellizzari mit, dass er am 19. Juni in der »Societa ligustica di scienze naturali e geografiche in Genova« einen Vortrag über die Identität des Formopyrins mit Methylendiantipyrin gehalten hat, worüber in Kurzem eine Abhandlung in der Gaz. chim. it. erscheinen wird.

Höchst a. M. Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning.

328. Eug. Bamberger und E. Kraus: Das Verhalten einiger Diazoverbindungen gegen Kaliumsulfit.

[XXVIII. Mittheilung über Diazokörper.]

(Eingegangen am 4. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Wohl.)

Ich stellte — gelegentlich der Erörterung[1]) des Verhaltens von *p*-Nitrodiazobenzolester gegen Alkalien — Versuche über »die Additionsfähigkeit der Isodiazohydrate (Salze und Ester)« in Aussicht. Die nachfolgende Mittheilung ist die Einlösung dieses Versprechens.

p-Nitrodiazobenzolmethylester nimmt in der That, wie ich es erwartet hatte, die Elemente des Kaliumsulfits additionell auf, aber nicht, ohne zugleich die Methoxyl- gegen die Sulfogruppe auszuwechseln; das Einwirkungsproduct, welches beim Schütteln des Esters mit Sulfit entsteht, besitzt daher die Formel eines disulfurirten *p*-Nitrophenylhydrazins:

$$NO_2 . C_6H_4 . N_2 . OCH_3 \rightarrow NO_2 . C_6H_4 . N(SO_3K) . NH . SO_3K$$

Kochende Salzsäure verseift dasselbe zu *p*-Nitrophenylhydrazin.

Das gleiche Additionsproduct erhält man aus *p*-Nitroisodiazobenzolkalium und Kaliumsulfit; unter geeigneten Bedingungen ist auch das Trikaliumsalz, $NO_2 . C_6H_4 . N(SO_3K) . NK . SO_3K$, isolirbar.

Neben diesem Disulfonat entsteht aus dem Diazosalz in geringer Menge eine zweite Substanz, welche sich als paranitrirtes benzoldiazosulfonsaures Kalium,

$$NO_2 . C_6H_4 . N : N . SO_3K,$$

und zwar als Nitroderivat des E. Fischer'schen Salzes $C_6H_5 . N : N . SO_3K$ erwies. Sehr viel bequemer lässt sich dieselbe aus *p*-Nitrophenyldiazoniumsalzen herstellen. Das Verhalten der letzteren gegen Kaliumsulfit ist nämlich folgendes:

Bei Anwendung zweier Moleküle Sulfit auf 1 Mol. Diazoniumsalz entsteht — und zwar momentan — das oben erwähnte Dikaliumsalz des zweifach sulfonirten *p*-Nitrophenylhydrazins, $NO_2 . C_6H_4 . NSO_3K . NH . SO_3K$; bei Wechselwirkung äquimolekularer Mengen dagegen bildet sich — je nach den Versuchsbedingungen — entweder das schon genannte (stabile) *p*-nitrophenyldiazosulfonsaure Salz, $NO_2 . C_6H_4 . N : N . SO_3K$, welches ebensowenig im Stande ist, mit alkalischem Naphtol oder *R*-Salz unter den üblichen Bedingungen Farbstoffe zu erzeugen wie sein nichtnitrirtes, von E. Fischer dargestelltes Analogon — oder aber es entsteht ein (labiles) Isomeres, höchst wahrscheinlich das Nitroproduct des »Hantzsch'schen labilen Salzes«, denn es besitzt wie letzteres die Eigenschaft, in hohem Grade selbstzersetzlich zu sein und mit alkalischen Phenollösungen sofort

[1]) Diese Berichte 28, 829.

Azofarbstoffe zu bilden. In wässriger Lösung lagert es sich in das erstgenannte Product um. Es explodirt (oder auch verharzt) so leicht, dass wir auf Analysen verzichten mussten. Die Behauptung, dass die beiden von uns erhaltenen Salze isomer sind, gründet sich daher lediglich auf die, freilich unverkennbare, Analogie mit den zwei Benzoldiazosulfonaten von E. Fischer bezw. A. Hantzsch.

Wer es mit uns für wahrscheinlich hält, dass sich letztere durch die Bindungsart der Stickstoffatome unterscheiden, wird auch die nachfolgend beschriebenen Salze als Diazonium- bezw. Phenylazoverbindungen betrachten und sie in diesem Sinne formuliren:

$NO_2 . C_6H_4 . \underset{\cdots}{N} . SO_3K$ $\qquad$ $NO_2 . C_6H_4 . N : N . SO_3K$

$\underset{\cdots}{N}$

(labil) $\qquad$ (stabil)

Einen nicht unerwähnenswerthen Unterschied gegenüber seinem nichtnitrirten Analogon zeigt unser stabiles Diazosulfonat, insofern es die Eigenschaft besitzt, in zwei wechselseitig in einander überführbaren Formen von der nämlichen Zusammensetzung aufzutreten. Im Allgemeinen krystallisirt es in orangerothen, glasglänzenden, compacten Prismen von hohem specifischem Gewicht; unter bestimmten, im experimentellen Theil angegebenen Bedingungen aber erscheint es in goldgelben, atlasglänzenden Blättchen oder flachen Nadeln, welche in trocknem Zustand haltbar, unter Wasser aber freiwillig in jene sehr viel schwereren Prismen übergehen; man kann diese Umwandlung nicht nur an der Aenderung der Farbe und Krystallform, sondern auch daran erkennen, dass die anfänglich die ganze Flüssigkeit durchsetzenden Krystalle in dem Maasse zu Boden sinken, als sie sich in die begünstigtere Modification verwandeln.

Im Anschluss an die im Vorhergehenden besprochenen Versuche haben wir auch das Verhalten von normalem und Isodiazobenzolkalium gegen Kaliumsulfit untersucht und — wie erwartet — in beiden Fällen (die Reaction erfordert einige Stunden) das nämliche Product, das stabile benzoldiazosulfonsaure Kalium, $C_6H_5 . N : N . SO_3K$, erhalten.

Wie man sieht, decken sich unsere Erfahrungen im Wesentlichen mit denjenigen[1]), welche v. Pechmann beim benzoldiazo- und diazobenzolsulfonsauren Kalium gemacht hat.

Experimenteller Theil.

Einwirkung von Kaliumsulfit auf p-Nitrodiazobenzolmethylester.

10 g des letzteren werden in ätherischer Lösung ungefähr 10 Stunden lang mit 20 ccm Sulfitlauge, welche mit 200 ccm Wasser verdünnt sind, durchgeschüttelt; unter »Sulfitlauge« wird hier und im Folgenden eine Flüssigkeit[2]) verstanden, welche frisch bereitet ist

[1]) Diese Berichte 28, 863. [2]) ibid. 864.

durch Sättigung einer Lösung von 1 Th. Aetzkali in 5 Th. Wasser mit Schwefeldioxyd und nachherigen Zusatz von gepulvertem Kaliumcarbonat bis zur stark alkalischen Reaction[1]).

Die schon nach einigen Stunden bemerkbare Abscheidung eines gelben Krystallpulvers wird durch zeitweises, gelindes Erwärmen beschleunigt. Sobald sich die ätherische Schicht als frei von Diazoester erweist, wird zur Vervollständigung der Ausscheidung Alkohol hinzugefügt und abgesaugt. Durch ein- oder zweimaliges Umkrystallisiren aus kochendem Wasser wird das Reactionsproduct leicht analysenrein erhalten.

Das Dikaliumsalz der *p*-Nitrophenylhydrazindisulfonsäure bildet hell schwefelgelbe, kleine Kryställchen (Nadeln), welche in kochendem Wasser leicht, in kaltem sehr viel schwerer löslich sind; Alkalien färben die Lösung in Folge der Bildung des Trikaliumsalzes (s. unten) tief roth.

Analyse: Ber. für $NO_2 . C_6H_4 . NSO_3K . NHSO_3K$.

Proc.: C 18.5, H 1.29, N 10.77, S 16.5, K 20.05.

Gef. » » 17.95, 18.36, » 1.50, 1.52, » 10.87, 10.7, » 16.78, » 20.04, 20.06.

p-Nitrophenylhydrazin

entsteht in fast quantitativer Ausbeute bei der Einwirkung von Salzsäure auf das Disulfonat; die Einzelheiten sind unten mitgetheilt. Die Base wurde in Form ihres Chlorhydrats analysirt, welches aus der erkaltenden Lösung in prachtvoll diamantglänzenden, hell bräunlich orangerothen Blättern ausfiel.

Analyse: Ber. für $NO_2 . C_6H_4 . N_2H_3, HCl$.

Procente: N 22.16.

Gef. » » 22.30.

Die daraus mittels Natriumacetat dargestellte Hydrazinbase schmolz bei 157°.

Einwirkung von Kaliumsulfit auf p-Nitroisodiazobenzolkalium.

5 g des letzteren, gelöst in 120—130 ccm Wasser, werden mit 8—10 ccm Sulfitlauge unter öfterem Schütteln 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur digerirt. Die alsdann in reichlicher Menge abgeschiedenen, schwefelgelben Nädelchen sind identisch mit dem bereits beschriebenen Disulfonat; bei längerem Stehen krystallisiren weitere Mengen desselben aus.

Analyse: Ber. für $NO_2 . C_6H_4 . NSO_3K . NHSO_3K$.

Procente: N 10.77, S 16.5.

Gef. » » 10.83, » 16.41.

Die Mutterlaugen enthalten (ausser nitrophenyldiazosulfonsaurem Salz, s. später) das rothe Trikaliumsalz obiger Disulfonsäure, welches

[1]) Für 2 g Kali + 10 g Wasser etwa 3.6 g Carbonat.

durch Einleiten von Kohlendioxyd in das gelbe, erheblich schwerer lösliche Dikaliumsalz verwandelt wird; man kann daher weitere Ausscheidungen des letzteren erzielen, wenn man jene Mutterlaugen mit Kohlensäure sättigt.

Fügt man zu dem Filtrat dieser Ausscheidungen reichliche Mengen Stangenkali, so fällt das Trikaliumsalz in prächtig glänzenden, rubinrothen flachen Nadeln oder Blättchen aus; giebt man indess weniger hinzu (1—1½ Stangen), so scheiden sich nach kurzer Zeit prachtvoll ausgebildete, glasglänzende, compacte Prismen von tief orangerother Farbe ab, welche in heissem Wasser leicht, in kaltem sehr schwer löslich sind und daher durch ein- oder zweimaliges Umkrystallisiren leicht rein erhalten werden. Dieses, auf anderem Wege (s. später) bequemer erhältliche Salz erwies sich durch Eigenschaften und Analyse als *p*-nitrophenyldiazosulfonsaures Kalium:

Analyse: Ber. für $NO_2 . C_6H_4 . N_2 . SO_3K$.

Procente: N 15.61, S 11.89.

Gef. « » 15.67, » 12.00.

[Versuche, dieses Diazosulfonat ausschliesslich oder doch in überwiegender Menge zu erhalten, durch Anwendung der berechneten Sulfitmenge, ergaben ein negatives Resultat, denn auch in diesem Falle entstand grösstentheils das mehrfach erwähnte Additionsproduct (neben geringen Mengen des Diazosulfonats), indem ein entsprechender Theil Nitroisodiazobenzolkalium unverändert blieb; die Bildung des Diazosulfonats erfolgt offenbar so langsam, dass dasselbe stets hinreichende Mengen Sulfit vorfindet, um sich mit denselben additionell verbinden zu können].

Die Mutterlaugen der orangerothen Prismen scheiden auf Zusatz weiterer Mengen Stangenkali rubinrothe Blättchen des Trikaliumsalzes, $NO_2 . C_6H_4 . NSO_3K . NK . SO_3K$, aus, welches am einfachsten durch Hinzufügen von Aetzkali zur concentrirt heissen Lösung des Dikaliumsalzes erhalten wird. Es ist in Wasser leicht löslich, die Lösung trübt sich aber bald, indem sie sich aufhellt und das Dikaliumsalz absondert. Ueber Aetzkali aufbewahrt, hält sich das kaliumreichere Salz beliebig lange, an der Luft geht es allmählich in das viel hellere, kaliumärmere Product über.

Die Einwirkung von Kaliumsulfit auf p-Nitrodiazobenzolnitrat[1])

ergiebt je nach der Versuchsanordnung drei verschiedene Producte. Versetzt man eine Lösung von 4.5 g des Diazoniumsalzes in

[1]) Mit Natriumpikrat entsteht aus dem Diazoniumnitrat das entspr. Diazoniumpikrat, in kaltem Wasser schwer lösliche, aus heissem gut umkrystallisirbare seideglänzende gelbe Nadeln, welche sich bei 109—110° unter Aufschäumen und Braunfärbung zersetzen. Auch in andern Fällen zeichnen sich die Diazoniumpikrate durch Schwerlöslichkeit und Krystallisationsvermögen aus.

150 ccm Wasser unter Kühlung mit 12 bis 15 ccm Sulfitlauge [1]) und 20 ccm Wasser, so färbt sie sich momentan orangeroth [2]), um sich jedoch schon nach wenigen Minuten wieder aufzuhellen und allmählich trüb zu werden, in Folge der Abscheidung des *p*-nitrophenylhydrazindisulfonsauren Kaliums. Nach 8—12stündigem Stehen können von diesem Salz etwa 75 pCt. der theoretischen Menge abfiltrirt werden; weitere Mengen sind durch festes Kaliumcarbonat aussalzbar. Die Identität dieses Products mit dem bereits mehrfach erwähnten ergiebt sich aus seinen Eigenschaften, der Verseifbarkeit zu Nitrophenylhydrazin und aus folgender Analyse.

Analyse: Ber. für $NO_2 . C_6H_4 . NSO_3K . NHSO_3K$.
Procente: S 16.5, N 10.77.
Gef. » » 16.48, 16.41, » 10.84.

Fügt man obiger Nitrodiazoniumlösung statt 12 ccm Sulfitlauge nur deren 6 — wieder mit 20 ccm Wasser verdünnt — unter Wasserkühlung (die zweite Hälfte allmählich) hinzu, so scheiden sich nach einiger Zeit [3]) (Beginn nach etwa einer Stunde) orangegelbe Kryställchen aus, deren Menge nach 1tägigem Stehen 70—80 pCt. der Theorie beträgt. Sie sind identisch mit obigem nitrophenyldiazosulfosauren Kalium. Das einmal aus kochendem Wasser umkrystallisirte Product ergab folgende Analysenzahlen:

Analyse: Ber. für $NO_2 . C_6H_4 . N_2 . SO_3K$.
Procente: N 15.61.
Gef. » » 15.85, 15.90.

Löst man 2 g der orangerothen, glänzenden, schweren Prismen dieses Salzes in 25 g Wasser auf und kühlt (portionsweise in Reagenzgläsern) möglichst schnell unter fleissigem Schütteln an der Pumpe ab, so erfüllt sich die Flüssigkeit mit atlasglänzenden, hell goldgelben, leichten Blättchen oder ganz flachen Nadeln, welche — ebenfalls wie das orangerothe Präparat über Schwefelsäure im Vacuum zur Gewichtsconstanz gebracht — die der Formel $NO_2 . C_6H_4 . N_2 . SO_3K$ entsprechende Zusammensetzung zeigen. Analysen von Dr. Kraus und Hrn. Georg.

Analyse: Ber. Procente: C 26.76, H 1.46, S 11.9, N 15.61.
Gef. » » 26.59, 26.51, » 1.62, 1.49, » 12.01, 11.84, » 15.55.

---

[1]) Ein Ueberschuss schadet nicht.

[2]) Indem sich zunächst das nachher beschriebene Diazosulfonat bildet.

[3]) Anmerkung: Sollte sich sofort ein Niederschlag (des unten beschriebenen, labilen Salzes) bilden, so bringe man ihn durch Zusatz von etwas Wasser und ganz gelindes Erwärmen (auf 15—20°) schnell in Lösung. Die eventuell filtrirte Flüssigkeit scheidet dann nach einigem Stehen das labile Salz in schweren Kryställchen ab. Nach einmaliger Krystallisation aus kochendem Wasser ist es rein.

Suspendirt man die gelben Blätter unter Wasser, so verwandeln sie sich im Verlauf von 1—2 Tagen — allmählich zu Boden sinkend — in die orangerothen, schweren Prismen der beständigeren Modification. Unterschiede im chemischen Verhalten beider haben wir nicht constatiren können.

Versetzt man eine doppelt so concentrirte Lösung von *p*-Nitrophenyldiazoniumnitrat[1]) (4.5 g in 60 ccm Wasser) bei — 2° mit 6 ccm Sulfitlauge, so entsteht momentan ein Niederschlag, welcher indess gleich wieder mit tiefrother Farbe in Lösung geht; nach wenigen Secunden aber scheiden sich prächtig glänzende, orangegefärbte Kryställchen aus, welche nach kurzem Stehen die Flüssigkeit in einen Brei verwandeln. Frisch abgesaugt und mit Eiswasser ausgewaschen, hält sich das Product auch bei strenger Winterkälte nicht lange; es färbt sich allmählich braun an der Oberfläche und riecht dann nach Nitrobenzol und Schwefeldioxyd. Das trockne, zur Analyse bestimmte Präparat verharzte entweder, im Vacuum über Phosphorpentoxyd aufbewahrt, oder verpuffte sogar — ohne jede äussere Veranlassung; des öfteren zersetzte sich auch das halbfeuchte Product bei 0° unter Aufschäumen und Hinterlassung eines kohligen Rückstandes.

Die Zersetzungserscheinungen sind übrigens so sehr von zufälligen Umständen abhängig, dass ein glücklicherer Experimentator vielleicht auch diesen Körper zur Analyse bringen wird.

Er unterscheidet sich von dem stabilen Salz — abgesehen von seiner Selbstzersetzlichkeit — durch die stärkere Löslichkeit in Wasser und vor allem durch die Fähigkeit momentaner Farbstoffbildung gegenüber alkalischen Phenollösungen. Die wässrige Lösung entfärbt Permanganat und Jodlösung momentan.

Lässt man dieselbe, nachdem sie mit etwas Kaliumcarbonat versetzt ist, mehrere Stunden unter guter Kühlung stehen, so scheiden sich die zuvor beschriebenen orangerothen Prismen des stabilen Salzes aus, welche sich auch aus den Mutterlaugen des labilen Sulfonats nach einigem Stehen absondern.

Die genannten Eigenschaften des letzteren machen es auch ohne Analyse sehr wahrscheinlich, dass es das Paranitroderivat des »labilen« Benzoldiazosulfonats von Hantzsch ist.

Die Verseifung des *p*-nitrophenylhydrazindisulfonsauren Kaliums dürfte die empfehlenswertheste Methode zur

Darstellung des p-Nitrophenylhydrazins

sein; wir geben daher folgende erprobte Vorschrift:

10 g *p*-Nitroanilin werden mit Wasser befeuchtet, mit 21 g Salzsäure (37 pCt.), etwas Eis und 6 g Natriumnitrit in 10 g Wasser dia-

[1]) Vorschrift siehe D. B. 28, 239. Die Ausbeute erhöht sich noch (und das *p*-Nitranilin geht leichter in Lösung), wenn man statt der dort angegebenen 3 Mol. Salpetersäure deren 4 verwendet. Auf diese Weise wurden aus 10 g Base 13.5 g Diazoniumsalz erhalten, während sich 15.3 berechnen.

zotirt; die eventuell filtrirte Lösung wird, nachdem sie mittels gesättigter Sodalösung abgestumpft und auf 100 ccm verdünnt ist, langsam und unter Rühren in die auf 0° abgekühlte Sulfitlauge (50 ccm), zu welcher noch 10 g festes Kaliumcarbonat zuvor hinzugefügt sind, einlaufen gelassen. Die Flüssigkeit ist alsbald in einen Krystallbrei des Salzes $NO_2 . C_6H_4 . NSO_3K . NHSO_3K$ verwandelt. Dasselbe wird scharf abgenutscht, mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen, filterfeucht in einer Schale mit 40 ccm Salzsäure (37 pCt.) + 40 ccm Wasser übergossen und etwa 5 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Das nach dem Abkühlen ausgeschiedene Gemenge von Chlorkalium und salzsaurem Nitrophenylhydrazin wird abgesaugt und in conc. wässriger Lösung zuerst unter Kühlung mit gesättigter Sodalösung, zum Schluss mit Natriumacetat versetzt; die alsdann ausgeschiedene Hydrazinbase ist ohne weiteres rein (Schmp. 157°).

Die stark salzsaure Mutterlauge (s. oben) wird zunächst unter guter Kühlung und Rühren mit pulverisirtem Natriumcarbonat, zum Schluss mit Acetat abgestumpft; das dadurch zur Ausscheidung gebrachte Nitrophenylhydrazin ist ebenfalls rein.

Der in den wässrigen (beiden) Mutterlaugen noch enthaltene geringe Rest kann durch Ausäthern gesammelt werden; auch er zeigt nach einmaliger Krystallisation aus kochendem Wasser den richtigen Schmelzpunkt.

Die Ausbeute entspricht nahezu den Forderungen der Theorie.

Einwirkung von Kaliumsulfit auf normales und Isodiazobenzolkalium.

3 g des betreffenden Diazosalzes werden in 30 ccm Wasser gelöst und mit 5 ccm Sulfitlauge versetzt; nach mehrstündigem Stehen bei niederer Temperatur hat sich ein gelber, krystallinischer Niederschlag abgeschieden — in beiden Fällen identisch mit E. Fischer's benzoldiazosulfonsaurem Kalium. Bei Anwendung des Isosalzes ist die Ausscheidung ziemlich gering; sie muss durch Zusatz von Aetzkali vermehrt werden. Der Unterschied in der Menge der ausgeschiedenen Salze rührt offenbar davon her, dass das normale Diazobenzolkalium in Folge seiner Darstellungsart mit Mineralsalzen und Aetzkali vermischt ist, welche durch ihre aussalzende Wirkung die Abscheidung des Fischer'schen Körpers begünstigen. Analysen:

Product aus normalem Diazobenzolkalium.	Product aus Isodiazobenzolkalium.
Ber. f. $C_6H_5.N_2.SO_3K$	Ber. f. $C_6H_5.N_2.SO_3K$
Procente: S 14.29.	Procente: S 14.29.
Gef. » » 14.49, 14.50.	Gef. » » 14.40, 14.61.

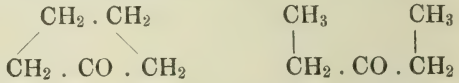
Zürich. Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

329. D. Vorländer und K. Hobohm: Ueber die Condensation von Ketopentamethylen mit Aldehyden.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Halle a. S.]

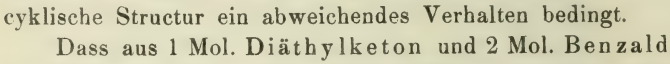
(Eingegangen am 8. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Das von Claisen[1]) und Pinner[2]) aus Holzölen gewonnene Keton C_5H_8O wurde von J. Wislicenus und Hentzschel[3]) als Ketopentamethylen (Adipinketon) charakterisirt. Es ist demnach das ringförmige Analogon des Diäthylketons,



und wir haben den Verlauf der Condensation mit Aldehyden an beiden Ketonen verfolgt, um zu sehen, inwiefern die aliphatische oder hydrocyklische Structur ein abweichendes Verhalten bedingt.

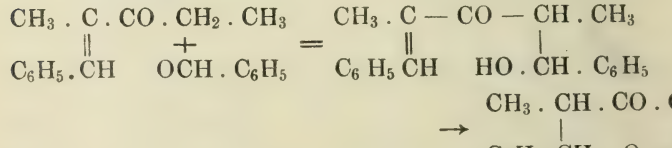
Dass aus 1 Mol. Diäthylketon und 2 Mol. Benzaldehyd kein dem Dibenzalaceton entsprechender Körper entsteht, theilten wir vor Kurzem mit[4]). Wir erhielten die gesättigte, gegen Essigsäureanhydrid indifferente Verbindung $C_{19}H_{20}O_2$, welche als Anhydrid eines Ketoglycols, als Derivat des Tetrahydro-γ-pyrons anzusehen ist:



Dieselbe, in weissen Prismen krystallisirende Verbindung (Schmp. 106°) haben wir auch durch Behandlung von Monobenzaldiäthylketon mit einem zweiten Mol. Benzaldehyd in Gegenwart von Alkohol und Alkalilauge dargestellt.

Analyse: Ber. Procente C 81.41 H 7.14,
Gef. » » 81.05 » 7.24.

Die Reaction verläuft sehr glatt und lässt sich entweder in folgender Weise veranschaulichen[5]):

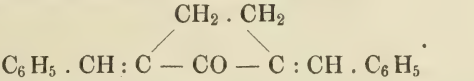


oder sie führt gleichfalls zu dem als Zwischenproduct oben angenommenen Ketoglycol (Monobenzalketon + Benzaldehyd + H_2O). Petrenko-Kritschenko und Stanischewsky[6]) beobachteten bei der Einwirkung von Aldehyden auf Acetondicarbonsäureester ähnliche Con-

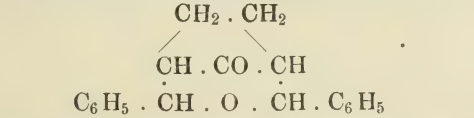
[1]) Diese Berichte 8, 1257. [2]) Diese Berichte 15, 594.
[3]) Ann. d. Chem. 275, 312. [4]) Diese Berichte 29, 1352.
[5]) Vergl. Claisen, diese Berichte 24, 116. [6]) Diese Berichte 29, 994.

densationen, die vielleicht bei dialkylirten Acetonen besonders leicht stattfinden.

Das Ketopentamethylen jedoch zeigt das Verhalten des Acetons. Unter denselben Bedingungen, wie dort ein Pyronderivat, entsteht hier Dibenzalketopentamethylen:



Die ringförmige Structur des Ketons beeinflusst anscheinend die Reaction und verhindert die Enstehung eines Körpers von der Formel



Wir wollten nun sechsgliedrige Verwandte des Adipinketons und das siebengliedrige Suberon mit Benzaldehyd vereinigen; denn man könnte annehmen, dass die geschlossene Kohlenstoffkette mit wachsender Zahl der Glieder in ihrer Structur der geöffneten ähnlicher wird, und dass Suberon sich wie Diäthylketon verhält. Wallach[1]) veröffentlicht aber soeben Versuche mit Methylhexanon, Suberon und anderen: auch diese Ketone treten mit Benzaldehyd zu Dibenzalverbindungen zusammen. —

Dibenzalketopentamethylen, $C_{19}H_{16}O$.

Die Lösung von 1 Mol. Ketopentamethylen (Adipinketon) und 2 Mol. Benzaldehyd in etwa 50-procentigem Alkohol erstarrt nach Zusatz von Alkalilauge zu einem dicken Krystallbrei (gelbe Nadeln). Die aus viel siedendem Alkohol umkrystallisirte Verbindung schmilzt bei 189°.

Analyse: Ber. Procente: C 87.68 H 6.15
Gef. » » 87.66, 87.21 » 6.65, 6.50.

Sie ist in Chloroform leicht löslich, reichlich in Eisessig, Schwefelkohlenstoff und Benzol, weniger in Aether und schwer löslich in kaltem Alkohol. Von conc. Schwefelsäure wird sie mit gelbrother Farbe allmählich aufgenommen. Hydroxylamin und Phenylhydrazin wirken kaum ein.

Die gelbe Lösung des Dibenzalketopentamethylens in Eisessig entfärbt sich beim Erwärmen mit Zinkstaub, und auf Zusatz von Wasser fällt eine weisse, in Aether sehr leicht lösliche Substanz aus, wahrscheinlich das Dibenzylketopentamethylen.

Tetrabromid des Dibenzalketopentamethylens, $C_{19}H_{16}OBr_4$.

Aus einer Lösung von 1 Mol. Dibenzalketon und 2 Mol. Brom in Chloroform scheiden sich nach 12stündigem Stehen bei Zimmertem-

[1]) Diese Berichte 29, 1595.

peratur farblose Krystalle aus, ohne dass eine wesentliche Menge Bromwasserstoff entsteht.

Analyse: Ber. Procente: Br 55.17.
Gef. » » 55.20.

Das Tetrabromid krystallisirt aus kochendem Eisessig in Nadeln, ist in Benzol und Chloroform löslich, kaum in Alkohol und Aether und schmilzt nach vorhergehender Zersetzung gegen 175° unter lebhafter Bromwasserstoffentwicklung.

Durch 3- bis 4-stündiges Kochen einer Mischung von Tetrabromid, abs. Alkohol und überschüssigem Antimonpulver (10-fache theor. Menge) bildet sich das gelbe, bromfreie Dibenzalketopentamethylen, welches durch Anlagerung von Brom in das farblose Tetrabromid zurückverwandelt werden kann.

Monobenzalketopentamethylen, $C_{12}H_{12}O$.

Setzt man Alkalilauge zu einer alkoholischen Lösung von 1 Mol. Benzaldehyd und 2—3 Mol. Ketopentamethylen, so wird trotz des Ueberschusses von Keton der grösste Theil des Aldehyds, etwa 70 pCt., in Form der Dibenzalverbindung sogleich gefällt. Aus dem in der Mutterlauge bleibenden zähflüssigen Oel konnte durch Destillation im Vacuum ein einheitlicher Körper nicht abgeschieden werden. Nach längerem Stehen bildeten sich aber in den höher siedenden Destillaten bei Winterkälte grosse, beinahe farblose Krystalle. Die Verbindung schmilzt bei 68° und hat die Zusammensetzung des Monobenzalketopentamethylens. Sie löst sich leicht in Alkohol und Aether, wenig in kochendem Wasser und ist mit Wasserdampf flüchtig.

Analyse: Ber. Procente: C 83.73, H 6.98,
Gef. » » 83.95, 83.35, » 7.34, 7.03.

Behandelt man die alkoholische Lösung mit Benzaldehyd und Natronlauge, so entsteht fast augenblicklich ein gelber, krystallinischer Niederschlag von Dibenzalketopentamethylen (Schmp. 189°).

Dianisalketopentamethylen, $C_{21}H_{20}O_3$.

Ebenso wie Benzaldehyd reagiren andere aromatische Aldehyde. Das Dianisalketon schmilzt bei 212° und krystallisirt aus absolutem Alkohol in gelben, glänzenden Tafeln.

Analyse: Ber. Procente: C 78.75, H 6.25.
Gef. » » 78.49, » 6.68.

Die Zimmtaldehydverbindung ist dunkel gelb gefärbt und schmilzt bei 215—218° nach vorhergehender Braunfärbung.

Difurfuralketopentamethylen (Pyroxanthin), $C_{15}H_{12}O_3$.

Das von Scanlan, Apjohn und Gregory[1]) aus rohem Holzgeist durch Behandlung mit Kalkhydrat oder Alkalilauge dargestellte, später

[1]) Ann. d. Chem. 21, 143; Journ. f. prakt. Chem. 13, 70 (Eblanin); vergl. Schweizer, Journ. f. prakt. Chem. 44, 129.

von Hill[1]) eingehender untersuchte Pyroxanthin ist identisch mit Difurfuralketopentamethylen. Wir erhielten dasselbe durch Einwirkung von Furfurol auf Adipinketon in Gestalt orangegelber, glänzender Nadeln (Krystallisation aus Alkohol). In dieser Weise entsteht es demnach auch aus Holzgeistölen[2]).

Analyse: Ber. Procente: C 75.01, H 5.00.
Gef. » » 75.17, » 5.48.

Es schmilzt bei 163° (Hill 162°), löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv violetblauer, in mässig concentrirter Säure mit fuchsinrother Farbe auf und hat alle Eigenschaften, welche das Pyroxanthin charakterisiren.

Durch Behandlung von Difurfuralketon mit überschüssigem Brom in Schwefelkohlenstofflösung stellten wir das aus Chloroform in farblosen Nadeln krystallisirende Dibrompyroxanthintetrabromid dar, welchem wohl die Constitution

$$\begin{array}{c} CH_2 . CH_2 \\ \diagup \qquad \diagdown \\ C_4H_2OBr . CHBr . CBr . CO . CBr . CHBr . C_4H_2OBr \end{array}$$

zukommt.

Analyse: Ber. Procente: Br. 66.85.
Gef. » » 66.79.

Es zersetzt sich schon, wenn man es einige Zeit auf 90—100° erwärmt, und färbt sich ohne zu schmelzen schwarz; rasch erhitzt wird es grau und schmilzt unter stürmischer Gasentwicklung gegen 150°. Von kalter concentrirter Schwefelsäure wird es nicht verändert.

Beim kurzen Erwärmen mit Phenol, beim Kochen der alkoholischen Lösung mit Zink oder Antimonpulver verwandelt sich das Tetrabromid in das von Hill beschriebene Dibrompyroxanthin,

$$\begin{array}{c} CH_2 . CH_2 \\ \diagup \qquad \diagdown \\ C_4H_2OBr . CH : C . CO . C : CH . C_4H_2OBr. \end{array}$$

Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in langen, braungelben Nadeln und löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit indigblauer Farbe auf. Beim Erhitzen schwärzt sie sich allmählich gegen 160° und schmilzt um 180° unter plötzlicher Gasentwicklung.

Dem Verein für Chemische Industrie in Frankfurt a/M. verdanken wir ein schönes Präparat von Pyroxanthin, so dass wir Gelegenheit fanden, dieses mit unserem Difurfuralketopentamethylen zu vergleichen und die Identität der beiden Körper festzustellen.

---

[1]) Diese Berichte **10**, 936; **11**, 456.

[2]) Völckel (Ann. d. Chem. **85**, 65; **86**, 66) und Hill (loc. cit.) berichten über Furfurol in den Destillationsproducten des Holzes.

Aldehyde und Ketohexamethylen (Pimelinketon).

Einige Condensationsproducte des Pimelinketons, welches zusammen mit Adipinketon u. a. in den Holzgeistölen vorkommt[1]), wurden zum Vergleich mit den oben beschriebenen Substanzen dargestellt.

Das Difurfuralketohexamethylen krystallisirt aus Alkohol in prachtvollen gelben Nadeln, löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit violetter, in mässig concentrirter Säure mit fuchsinrother Farbe auf und schmilzt bei 144°.

Aus einer Lösung von 1 Mol. Pimelinketon und mehr als 2 Mol. Benzaldehyd in Alkohol scheiden sich nach Zusatz von Natronlauge allmählich gelbe, tafelförmige Prismen aus. Die so entstehende Benzaldehydverbindung des Ketohexamethylens lässt sich aus Weingeist leicht umkrystallisiren, schmilzt bei 118° und ist in Alkohol und Aether viel löslicher als Dibenzalketopentamethylen[2]).

Nachweis von Ketonen mit Benzaldehyd.

Die Benzaldehydreaction von Claisen ist bekanntlich verwendbar, um Ketone mit . CO . CH_3 oder . CO . CH_2 . nachzuweisen. Bei der Untersuchung von Producten der trocknen Destillation des Holzes, in welchen solche Ketone häufiger vorkommen, hat uns die Reaction gute Dienste geleistet.

Das Adipinketon kann man mit Hülfe der Dibenzalverbindung (Schmp. 189°) sehr leicht in dem von 120—135° siedenden Theil des Holzöls auffinden, indem man dasselbe mit dem gleichen Vol. Benzaldehyd in 6 Vol. Alkohol auflöst und mit 1 Vol. Natronlauge (etwa 10 proc.) schüttelt. Oft entsteht schon aus rohem, nicht besonders fractionirtem Oel nach wenigen Augenblicken ein dicker Niederschlag (gelbe Nadeln) von Dibenzalketopentamethylen, den man sogleich absaugt, mit Alkohol und Aether wäscht und aus siedendem Weingeist umkrystallisirt.

Eine krystallinische, in Aether lösliche Fällung giebt Aceton (Dibenzalaceton, Schmp. 112°). Obgleich Methoden zum Nachweis desselben nicht fehlen, so soll doch erwähnt werden, dass Spuren von Aceton im gereinigten Methylalkohol (30 ccm) nach der Verdünnung mit dem gleichen Vol. Wasser und nach Zusatz von 1—3 Tropfen Benzaldehyd und etwa 3 ccm 10 procentiger Natronlauge an der Ausscheidung von Dibenzalaceton zu erkennen sind (24 Stunden stehen lassen).

---

[1]) Looft, diese Berichte **27**, 1544.

[2]) Hr. Geheimrath J. Wislicenus hatte die Freundlichkeit, uns zu diesen Versuchen eine kleine Menge Ketohexamethylen zur Verfügung zu stellen, welches aus Pimelinsäure gewonnen war.

In wässrig-alkoholischer Lösung geben nach Zusatz von Benzaldehyd und Natronlauge ölige oder harzige Fällungen: Methyläthyl-, Methylpropyl-(isopropyl-), Diäthyl-, Dipropyl-, Dibenzylketon, Mesityloxyd[1]), Allylaceton, Pinakolin und andere. Flüssigkeiten aber, welche keine derartigen Ketone enthalten, bleiben im verschlossenen Gefäss wochenlang klar.

Ganz unerwartet war die Entstehung eines weissen, in Aether und Alkohol schwer löslichen Körpers (Schmp. 233°; kleine Nadeln aus Eisessig) aus den unter 100° siedenden Theilen gewisser Acetonöle. Es soll später versucht werden, die Stammsubstanz dieser Benzaldehydverbindung zu isoliren.

Dumasin.

Die Vermuthung ist wiederholt ausgesprochen worden, dass das sogenannte Dumasin[2]) (aus Acetonöl) identisch ist mit Ketopentamethylen (aus Holzgeistöl). Wir konnten im Acetonöl Ketopentamethylen nachweisen.

Analyse der Dibenzalverbindung, Schmp. 189°:

Ber. Procente: C 87.68, H 6.15.
Gef. » » 87.36, » 6.50.

und man darf annehmen, dass das von Fittig[3]) untersuchte, bei 120—125° siedende Oel in der Hauptmenge Adipinketon war.

Dagegen haben wir Ursache, die Bildungsweise des Ketons beim Durchleiten von Essigsäure oder Aceton durch eine glühende Röhre, oder beim raschen und starken Erhitzen von Acetaten in Zweifel zu ziehen. Leitet man Dämpfe von reinem, im Wasserbad siedendem Aceton mehrere Tage durch ein rothglühendes Rohr, so enthält die hierbei entstehende dunkelbraune Flüssigkeit zwar Oele vom Siedepunkt 120—140°, aber keine Spur Ketopentamethylen. Auch Versuche mit Diäthylketon waren vergebens.

Es ist wahrscheinlich, dass das im Holzgeistöl und Acetonöl vorkommende Ketopentamethylen aus Adipinsäure entsteht, welche in Form von Salzen oder von leicht zersetzlichen Verbindungen im Holz enthalten sein kann[4]).

---

[1]) Claisen und Claparède, diese Berichte **14**, 351.

[2]) Kane, Journ. prakt. Chem. **13**, 69; Pogg. Ann. **44**, 494; Heintz, Pogg. Ann. **68**, 277.

[3]) Ann. d. Chem. **110**, 21.

[4]) Hierfür spricht auch der Umstand, dass das Pyroxanthin aus rohem Holzgeist gewonnen wurde, zu dessen Darstellung das Holz nur auf 150 bis 200° im Luftbad erhitzt war. Hill, Jahr.-Bericht f. 1880, 702. Ueber Adipinsäure im Rübensaft vergl. v. Lippmann, diese Berichte **24**, 3302.

330. Rudolph Fittig: Umlagerungen bei den ungesättigten Säuren. Ueber die Isomeren der Pyrocinchonsäure.

(Eingegangen am 5. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Die nur als Anhydrid existirende Pyrocinchonsäure wird allgemein und gewiss mit Recht als Dimethylmaleïnsäure

$$CH_3 . C . CO . OH$$
$$\vdots$$
$$CH_3 . C . CO . OH$$

angesehen. Alle Versuche, sie in die der Fumarsäure entsprechende isomere Säure umzuwandeln, sind bisher erfolglos gewesen, so dass sich mehr und mehr die Meinung befestigt hat, dass diese Umwandlung überhaupt unmöglich und die Dimethylfumarsäure nicht existenzfähig sei. Ja man hat sogar versucht, das theoretisch zu begründen.

Unter diesen Verhältnissen war es für mich von Interesse, die Pyrocinchonsäure etwas genauer kennen zu lernen und sie in den Kreis meiner sich einem vorläufigen Abschluss nähernden Untersuchung über die ungesättigten zweibasischen Säuren hineinzuziehen.

Allerdings liegt schon die ganz bestimmte Angabe von Delisle[1]) vor, dass auch Natronlauge keine Umwandlung bewirkt, dass die Pyrocinchonsäure mit 20proc. Natronlauge 18 Stunden lang erhitzt werden kann, ohne irgend wie verändert zu werden.

Diese Angabe ist indess vollkommen unrichtig. Nach Versuchen, welche Hr. Arthur Kettner auf meine Veranlassung ausführte, geht unter diesen Verhältnissen die Pyrocinchonsäure fast ebenso leicht, wie alle andern von uns untersuchten substituirten Citraconsäuren, in isomere Säuren über.

Wird das Anhydrid der Pyrocinchonsäure in Natronlauge gelöst und mit 10- oder besser 20proc. Natronlauge 8—10 Stunden gekocht, so lässt sich nach dem Erkalten und Ansäuern durch Aether der Flüssigkeit eine dem angewandten Anhydrid annähernd gleiche Quantität fester farbloser organischer Substanz entziehen, und wenn man aus dieser durch Destillation im Wasserdampf das unveränderte Pyrocinchonsäureanhydrid entfernt, bleibt ein Gemenge von zwei Säuren zurück, welche sich leicht durch Krystallisation aus Wasser, mechanisches Auslesen der ganz verschiedenartigen Krystalle und Umkrystallisiren von einander trennen lassen. Beide sind nach der Formel $C_6H_8O_4$ zusammengesetzt und beide sind gut charakterisirte beständige zweibasische Säuren.

Die in Wasser schwerer lösliche Säure krystallisirt in langen, federförmig gruppirten Nadeln, die bei 240° ohne Zersetzung schmelzen und schon unterhalb ihres Schmelzpunktes unzersetzt sublimiren. Ihr Baryumsalz ist ziemlich leicht löslich und krystallisirt aus der

[1]) Ann. d. Chem. 269, 91.

heissen Lösung beim Erkalten in farblosen Nadeln. Das ist durchaus das Verhalten der von mir studirten Homologen der Mesaconsäure. Ich halte es für zweifellos, dass diese Säure die so lange vergeblich gesuchte Dimethylfumarsäure (Methylmesaconsäure) ist.

Die zweite, in Wasser leichter lösliche Säure krystallisirt in harten, rundum ausgebildeten, leicht messbaren und sehr wahrscheinlich monosymmetrischen Krystallen. Sie schmilzt bei 150—151° und zerfällt schon bei ihrem Schmelzpunkt theilweise, bei der Destillation glatt und vollständig in Wasser und Pyrocinchonsäureanhydrid. Ihr Baryumsalz, $C_6H_6O_2Ba + H_2O$, ist in Wasser sehr schwer und in kaltem leichter löslich, als in heissem. So verhalten sich alle Homologen der Itaconsäure. Es dürfte diese Säure deshalb als Methylitaconsäure aufzufassen sein.

Auch hier existiren also die drei Isomeren

CH_3	CH_3	CH_2
$C \cdot CO \cdot OH$	$C \cdot CO \cdot OH$	$C \cdot CO \cdot OH$
$C \cdot CO \cdot OH$	$HO \cdot OC \cdot C$	$CH \cdot CO \cdot OH$
CH_3	CH_3	CH_3
Methylcitraconsäure (Dimethylmaleïnsäure) Pyrocinchonsäure.	Methylmesaconsäure (Dimethylfumarsäure) Schmp. 240°.	Methylitaconsäure, Schmp. 150°.

Die beiden neuen Säuren sollen eingehend studirt werden. Namentlich dürften ihre Beziehungen zu den beiden Dimethylbernsteinsäuren von Interesse sein.

Strassburg, den 4. Juli 1896.

---

331. L. Masson und A. Reychler: Ueber Menthen und tertiäres Menthol.

(Eingegangen am 6. Juli; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

I. Darstellung von Menthen.

In einer früheren Mittheilung[1]) hat der Eine von uns eine neue Darstellungsweise des Camphens beschrieben. Nach demselben Verfahren haben wir jetzt das Menthen aus Menthylchlorid in guter Ausbeute gewonnen.

Das Ausgangsmaterial wurde aus gewöhnlichem Menthol ($[\alpha]_D = -50.3°$ in 18.5procentiger alkoholischer Lösung) mittels Phosphorpentachlorid in bekannter Weise dargestellt und unrectificirt der folgenden Behandlung unterworfen.

---

[1]) Diese Berichte **29**, 696.

In eine heisse Lösung von 75g Kalihydrat in 320g Phenol wurde das Menthylchlorid (aus 100g Menthol) auf einmal eingetragen und die Temperatur des Gemenges etwa zwölf Minuten auf 150° erhalten. Durch darauffolgende Destillation, bis zur Temperatur von 200° in der Masse, erhielten wir ein rohes, mit Phenol verunreinigtes und noch etwas chlorhaltiges Menthen. Mit Kalilauge gewaschen und über Natrium rectificirt, zeigte dasselbe den Siedepunkt 160 — 166° und die Dichte 0.811 bei 20°. — Das verarbeitete Menthylchlorid war optisch inactiv, das Menthen dagegen auffallend stark linksdrehend: $[\alpha]_D = -48.5°$ [1]).

II. Darstellung von tertiärem Menthol.

Die ganze Menge des Menthens wurde mit 150g Trichloressigsäure verschmolzen, damit eine halbe Stunde auf 70 bis 90° erwärmt und über Nacht stehen gelassen. Am folgenden Tage wurde durch Acidimetrie festgestellt, dass 47.3g der Säure sich mit dem ungesättigten Kohlenwasserstoff verbunden hatten (etwa $^2/_3$ Mol. CCl_3CO_2H auf ein Mol. Menthen). — Das durch geeignetes Waschen von der ungebundenen Säure befreite Rohproduct wurde sodann mittels einer alkoholischen Kalilösung verseift. Durch Eingiessen in viel Wasser und Ausziehen mit Petroläther erhielten wir die im Folgenden studirte Lösung.

Nachdem die grösste Menge des Petroläthers durch Destillation entfernt worden war, wurde die concentrirte Lösung wiederholt im Vacuum rectificirt, wobei folgende Fractionen isolirt wurden:

1	< 70°	100 — 30 mm	4.6 g
2	70 — 80°	30 — 27 »	3 »
3	80 — 95°	27 — 25 »	7.8 »
4	95 — 102°	25 — 23 »	1.2 »
5	102 — 110°	. . . 23 »	41 »
6	. . . . .	. . . . .	geringer Rückstand.

Da die Fraction No. 5 nicht den erwarteten Kohlenstoffgehalt aufwies (77.77 statt 76.92) und übrigens schwach rechtsdrehend war, wurde dieselbe von Neuem retificirt und lieferte:

5a)	85 — 102.5°	35 — 23 mm	4.5 g
5b)	102.5 — 105°	22 «	35 «

No. 5b) hatte jetzt die für Menthol berechnete Zusammensetzung

C 76.77 pCt. statt 76.92.
H 12.91 » » 12.82.

Das tertiäre Mentho-Menthol wurde von v. Baeyer entdeckt [2]) und stellt eine farblose, etwas ölartige Flüssigkeit dar von der Dichte

[1]) Ueber das optische Verhalten der beiden Körper sind die Angaben der verschiedenen Autoren sehr von einander abweichend. Man vergleiche: Berkenheim, diese Berichte **25**, 686, und Wagner, ebenda, **27**, 1639.

[2]) Diese Berichte **26**, 2270.

0.8999 bei 22°. Der Refractionsindex beträgt 1.45979 bei 22°, woraus sich das molekulare Brechungsvermögen zu 47.45 berechnet. Das Drehungsvermögen ist null. — Die nach Menschutkin bestimmte Anfangsgeschwindigkeit der Aetherification (mittels reiner Essigsäure) wurde zu 2 pCt. gefunden. Ein gleichzeitig in demselben Heizbade mit gewöhnlichem Menthol angestellter Versuch ergab 12.5 pCt.

Die leichter flüchtigen Antheile wurden weniger eingehend untersucht. Die Fraction 3, welche dem Siedepunkte nach die Hauptmenge des rückständigen Menthens enthalten musste, wurde merkwürdigerweise stark rechtsdrehend gefunden: $[\alpha]_D = +44.2^0$ in 26procentiger alkoholischer Lösung.

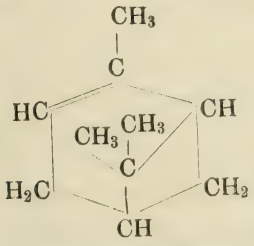
332. A. Reychler: Berichtigung.

(Eingegangen am 6. Juli.)

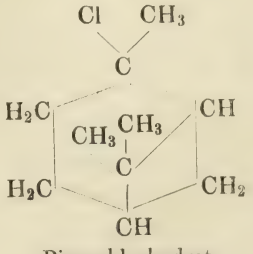
Bei der Aufstellung der von mir Seite 698 dieses Jahrgangs angegebenen Formeln wurden folgende Thatsachen aus dem Auge verloren:

1. Das Borneol und das Isoborneol sind secundäre Alkohole;
2. Der Sprung in den Eigenschaften und in der Abstammung findet nicht statt zwischen Borneolen und dem Campher, sondern beim Uebergang vom Pinenchlorhydrat zum Camphen.

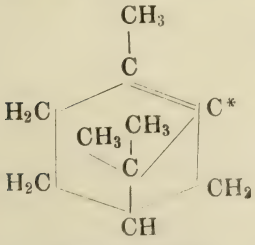
Die Ableitung des Camphens vom Pinen wird demnach besser in folgender Weise vorgestellt:



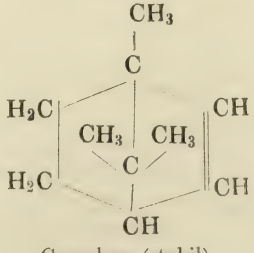
Pinen (Wagner, v. Baeyer)



Pinenchlorhydrat



Camphen (labil)



Camphen (stabil).

Die als labile Camphenformel bezeichnete Structur ist mittels der Atommodelle kaum ausführbar, da die vier Affinitäten des mit * bezeichneten Kohlenstoffatoms zu sehr nach derselben Seite gerückt sind. Durch eine relativ einfache Verschiebung, an welcher nur ein Wasserstoffatom Theil zu nehmen braucht, entsteht die gewöhnlich angenommene Camphenformel. Die Ableitung der Formeln für Borneol und für Campher (nach Bredt) geschieht dann weiter in normaler Weise.

---

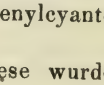
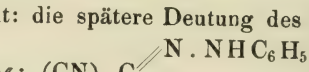
333. Edgar Wedekind: Synthese des Diphenyltetrazols.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]

(Eingegangen am 9. Juli.)

Durch Oxydation zweifach phenylirter Tetrazoliumverbindungen[1]) gelangten v. Pechmann und Wedekind[2]) zur Muttersubstanz der bisher bekannten Tetrazolderivate, zum Bladin'schen Tetrazol[3]), wodurch gleichzeitig die zur Zeit der Auffindung der genannten Verbindungen gemachte Annahme[4]) als richtig bewiesen wurde, dass nämlich die aus Formazylkörpern durch Oxydation entstehenden quaternären Ammoniumbasen dasselbe ringförmige Kohlenstoff-Stickstoff-Skelett enthalten, wie die Tetrazolverbindungen, entsprechend dem Schema:

in diesen Formeln ist R = H, C_6H_5, CH_3, COOH u. s. w., Ph = C_6H_5.

Das nach der neuen Methode erhaltene Tetrazol zeigte sich nun identisch mit dem von Bladin und von Thiele erhaltenen Präparat, trotzdem theoretisch ein Isomeres des bisher bekannten Tetrazols zu erwarten war. Demselben kommt nämlich nach Bladin auf Grund seiner Formel des Dicyanphenylhydrazins, aus dem durch Behandeln mit salpetriger Säure Phenylcyantetrazol entsteht, die folgende Formel zu:  ; diese wurde nun allerdings nicht als zweifellos sicher hingestellt: die spätere Deutung des Dicyanphenylhydrazins als »Cyanamidrazon«:  durch Bamberger[5]) und

[1]) Die Studien über Tetrazoliumverbindungen habe ich mit gütiger Einwilligung des Hrn. Prof. Dr. v. Pechmann in Tübingen allein fortgesetzt.

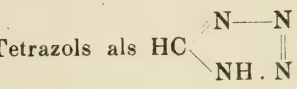
[2]) Diese Berichte 28, 1688.

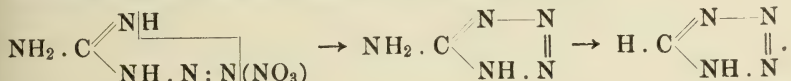
[3]) Bladin, über Triazol und Tetrazolverbindungen. Upsala 1893.

[4]) Diese Berichte 27, 2920.

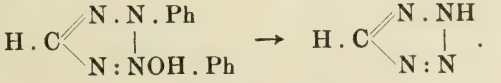
[5]) Diese Berichte 26, 2385.

de Gruyter liess sogar im Einklang mit Andreocci die entgegengesetzte Auffassung von der Constitution des Tetrazols und seiner Derivate zu.

Positiv aber für die Auffassung des Tetrazols als  sprach die Thiele'sche Synthese desselben aus Diazoguanidinnitrat mittels Soda, wo zweifellos bereits im Ausgangsmaterial das Imidwasserstoffatom dem Kohlenstoffatom benachbart ist:

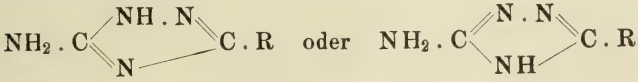


Ebenso sicher für die zweite mögliche Formel: sprach die Synthese des Tetrazols aus den Tetrazoliumbasen, da doch eine willkürliche Verschiebung der doppelten Bindung nicht wohl wahrscheinlich ist:

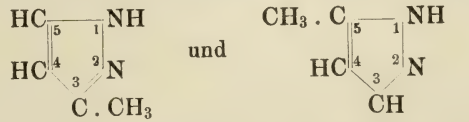


Da nun nach beiden Methoden dasselbe Tetrazol erhalten wird, so muss das Verhalten desselben als ein Fall der Tautomerie betrachtet und durch die grosse Beweglichkeit des Imidwasserstoffatoms erklärt werden, welches schnell oscillirend die eine und die andere Form gleichwerthig zulässt. Diese Erscheinung findet eine auffallende Analogie in dem Verhalten des Amidotriazols von Manchot[1]) und in der Tautomerie des (3)-Methylpyrazols mit dem (5)-Methylpyrazol von Knorr[2]).

Der erstere stellt für das Amidotriazol die tautomeren Formeln:



auf, indem er für das Wasserstoffatom eine Art von Schwingungszustand annimmt unter gleichzeitiger Oscillation der Doppelbindungen; der letztere schliesst aus der Identität der beiden Methylpyrazole:



dass »die Stellung der beiden Doppelbindungen keine unveränderlich starre, sondern in Folge der Bewegung der Ringatome eine fliessende

[1]) Manchot, Inauguraldissertion, München 1895, S. 11.

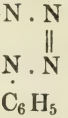
[2]) Ann. d. Chem. 279, 188.

sei.« Diese Eigenschaft der cyclischen Stickstoff-Kohlenwasserstoffe steht in Uebereinstimmung mit dem Verhalten des Hauptvertreters der ringförmigen Verbindungen, des Benzols, denn die merkwürdige Identität seiner Orthoderivate konnte Kekulé nur durch die sogen. Oscillationsformel erklären.

Ist nun das Wasserstoffatom beweglich, so muss es durch Substitution fixirt werden und damit die Isomerie sich wieder bemerkbar machen, denn schon Knorr[1]) sprach die Vermuthung aus, dass sich »die dem Osotriazol, Triazol und Tetrazol isomeren, unbekannten Formen nur in Form von Derivaten, nicht aber in freiem Zustand werden gewinnen lassen.« Die Substitution und damit die eventuelle Ermittlung der Isomerie kann nun auf zwei Wegen bewirkt werden, entweder durch directe Behandlung des Tetrazolsilbers[2]) mit Jodalkylen[3]) oder durch Anwendung von Darstellungsmethoden, welche im Ausgangsmaterial bereits eine Substitution erlauben. Letzteres ist nun nach der Thiele'schen Methode schwer durchführbar, zumal wenn es sich um schwer bewegliche Radicale, wie Phenyl u. s. w., handelt; nach der neuen Methode aus den Tetrazoliumverbindungen hingegen gelingt es leicht, am Stickstoff durch Phenyl, Tolyl u. s. w. substituirte Tetrazolderivate zu erhalten.

Ich habe es mir zur Aufgabe gemacht, letztere darzustellen und zu untersuchen, einerseits, ob dieselben mit bereits bekannten Derivaten isomer oder identisch sind, andererseits, ob schon bei der Darstellung gleichzeitig Isomere auftreten oder nicht, wodurch denn auch die Auffassung von der Tautomerie des Tetrazols eine Stütze oder eine Schwächung erfahren muss.

Zu den bekannten, zu ersterem Zweck verwerthbaren Tetrazolderivaten gehört die Phenyltetrazolcarbonsäure und das Phenyltetrazol



von Bladin[4]); letzteres stellt z. B. ein nicht destillirbares Oel dar, welches schon bei gelindem Erhitzen unter Explosion zerfällt, während das Tetrazol sehr beständig ist. Auf Grund der neuen Methode kann man erwarten, zu diesem labilen das stabile Isomere zu erhalten.

---

[1]) Ann. d. Chem. **279**, 188.

[2]) v. Pechmann und Wedekind, diese Berichte **28**, 1693.

[3]) Wedekind, Inauguraldissertation, München 1895. Auf diese Weise entsteht z. B. das N-Methyltetrazol vom Schmp. 145°, von dem indessen noch kein Isomeres aufgefunden werden konnte.

[4]) J. A. Bladin: Ueber Triazol und Tetrazolverbindungen. Upsala 1893. S. 125.

Bei der directen Aufsuchung von Isomeren hat sich nun das bisher unbekannte Diphenyltetrazol[1]) als geeignet erwiesen, das sich wohl auch zum Phenyltetrazol wird abbauen lassen. Dasselbe kann nach Methoden erhalten werden, welche ähnlich sind den bei der Gewinnung des Tetrazols[2]) verwandten, indem man dafür sorgt, dass die zu oxydirende Tetrazoliumverbindung statt zweier nur eine labile, und zwar am 5werthigen Stickstoff befindliche Phenylgruppe enthält, während von den beiden stabilen Phenylradicalen das eine sich am Kohlenstoff, das andere sich am 3werthigen Stickstoff befindet. Einen so gebauten Körper stellt das *p*-Monooxytriphenyltetrazoliumhydroxyd dar: $C_6H_5 . C \begin{cases} N . N . C_6H_5 \\ \quad | \\ N : NOH . C_6H_4OH \end{cases}$, welches bei der Oxydation nur das am fünfwerthigen Stickstoff befindliche Phenylradical verliert und direct ins Diphenyltetrazol: $C_6H_5 . C \begin{cases} N . N . C_6H_5 \\ \quad | \\ N : N \end{cases}$ übergeht.

Die zuerst genannte Verbindung, welche sich durch ihre Analogie mit dem Phenol und durch ihre physiologischen Eigenschaften auszeichnet und durch alkalische Reductionsmittel in das *p*-Monooxyformazylbenzol: $C_6H_5 . C \begin{cases} N . NHC_6H_5 \\ N : NC_6H_4OH \end{cases}$ übergeführt werden kann, entsteht durch Chlorwasserstoff unter Chlormethylabspaltung aus dem *p*-Monomethoxytriphenyltetrazoliumchlorid:

$$C_6H_5 . C \begin{cases} N . NC_6H_5 \\ \quad | \\ N : NCl . C_6H_4OCH_3. \end{cases}$$

Letzteres, als Rohproduct zur Weiterverarbeitung geeignet, konnte nur als schwerlösliches Jodid isolirt werden und wird gewonnen durch Oxydation des *p*-Monomethoxyformazylbenzols:

$$C_6H_5 . C \begin{cases} N . NHC_6H_5 \\ N : NC_6H_4OCH_3, \end{cases}$$

welches seinerseits durch Combination von Benzaldehydphenylhydrazon[3]) mit dem Diazochlorid des *p*-Anisidins bei Gegenwart von Alkali entsteht.

Das Diphenyltetrazol selbst, welches keinen Imidwasserstoff mehr enthält und weder basische noch saure Eigenschaften besitzt, zeichnet sich durch noch grössere Beständigkeit aus, als das Tetrazol: selbst warme conc. Säuren wirken nicht verändernd. Es wurde direct in

[1]) Früher vergeblich gesucht durch Umlagerung der Diphenyltetrazoliumhydroxydcarbonsäure (Betaïn) mittels Alkalien.

[2]) Diese Berichte 28, 1689. [3]) Diese Berichte 27, 1690.

fast reinem Zustande und in guter Ausbeute gewonnen und konnte das Vorhandensein eines begleitenden Isomeren nicht nachgewiesen werden; es erhält deswegen seiner Bildung gemäss die Constitutionsformel: $C_6H_5 . C \begin{cases} N . N . C_6H_5 \\ \quad | \\ N : N \end{cases}$; ob man die Existenz eines Isomeren $C_6H_5 . C \begin{cases} N . N \\ \quad \| \\ N . N \\ \dot{C}_6H_5 \end{cases}$ annehmen darf, kann erst entschieden werden, wenn es gelingt, die am Kohlenstoff befindliche Phenylgruppe durch Einführung einer Amidogruppe labil zu machen, durch Oxydation abzuspalten und so durch successiven Abbau zu einem neuen isomeren Phenyltetrazol $HC \begin{cases} N . N . C_6H_5 \\ \quad | \\ N : N \end{cases}$ (s. o.) zu gelangen. Versuche in dieser Richtung, ausgehend vom Nitrobenzaldehydphenylhydrazon: $NO_2 . C_6H_4 . CH : N . NHC_6H_5$, sollen unternommen werden.

Experimentelles.

p-Methoxyformazylbenzol, $C_6H_5C \begin{cases} N . NHC_6H_5 \\ N : N . C_6H_4OCH_3 \end{cases}$.

Diese Verbindung entsteht auf ähnliche Weise, wie das einfache Formazylbenzol, es stellten sich folgende Versuchsbedingungen als günstig heraus. Es werden zunächst möglichst schnell hintereinander folgende drei Lösungen bereitet:

1. 60 g reines Aetzkali werden in 300 g siedendem, 96procentigem Alkohol gelöst, in einen Emailletopf von mindestens 3 L Inhalt gegossen und auf 25—30° abgekühlt.

2. 21.2 g Benzaldehyd werden in 100 g Alkohol gelöst und langsam mit 21.6 g reinem Phenylhydrazin vermischt. Die schnell erstarrende Masse wird in 2 L warmem Alkohol gelöst und auf 30 bis 40° abgekühlt.

3. 24.6 g *p*-Anisidin werden mit 53 g rauchender Salzäure (33.8procentige) übergossen, einmal aufgekocht, unter Umschütteln abgekühlt, in 180 g Alkohol gelöst und bei 8—10° mit 41 g Natriumnitritlösung (1 : 2) langsam diazotirt, bis Natriumacetat nach dem Verdünnen mit Wasser keine Fällung mehr giebt.

Die Lösungen 2 und 3 werden in Scheidetrichter gegossen, welche sich oberhalb des die Alkalilösung enthaltenden Topfes befinden, und eine kräftige Turbine in Thätigkeit gesetzt, indem man beide Lösungen langsam in einem derartigen Tempo zufliessen lässt, dass sie gleichzeitig verbraucht werden.

Die Temperatur ist zwischen 25°—35° zu halten. Man lässt den sich bildenden Niederschlag einige Stunden stehen, säuert mit Essigsäure an und saugt am nächsten Morgen auf einer mit Stofffilter versehenen Nutsche ab und wäscht mit 50procentigem Alkohol aus. Ausbeute 17—20 g.

Das schwarzgrüne Rohproduct wird auf dem Wasserbad getrocknet und durch Lösen in Chloroform und Fällen mit Alkohol gereinigt.

see errata V. 29, pt. 4 p. 1636

Analyse: Ber. für $C_{30}H_{18}N_4O$.

Procente: N 16.96.

Gef. » » 17.11.

Grüne, metallisch glänzende Prismen aus Chloroform und Alkohol, in allen organischen Solventien mit Ausnahme von Alkohol leicht löslich und zwar mit rother Farbe. Schmelzpunkt 154°.

Rauchende Salzsäure ruft eine prachtvolle tiefviolette Farbe hervor.

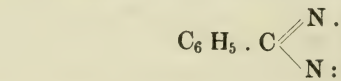
p-Monomethoxytriphenyltetrazoliumchlorid,

$$C_6H_5 . C \begin{cases} N . NC_6H_5 \\ N : N < \begin{matrix} C_6H_4OCH_3. \\ Cl \end{matrix} \end{cases}$$

14 g der eben beschriebenen Formazylverbindung werden mit 70 g Alkohol übergossen, mit 12 g Amylnitrit versetzt und tropfenweise unter zeitweiser Kühlung mit Wasser mit 10 g alkoholischer Salzsäure (35—40procentige) versetzt, worauf nach 2 Stunden der grösste Theil gelöst und Entfärbung eingetreten ist. Besser ist es jedoch, über Nacht stehen zu lassen und am andern Morgen noch 5 Minuten zu erwärmen. Man giesst darauf in heisses Wasser, kocht in einer Porzellanschale, bis der Alkohol und der Geruch nach Amylalkohol verschwunden ist, giesst in einen Kolben um und kocht 1 bis $1^1/_2$ Stunden mit Thierkohle, filtrirt dann und wäscht die Thierkohle noch 2—3 Mal mit siedendem Wasser aus. Das Filtrat wird in einer flachen Glasschale bis zur Trockne verdampft und auf dem Wasserbad noch circa $^1/_4$ Stunde erwärmt, bis alles fest und hart geworden ist. Der glasartige, spröde Rückstand springt z. T. beim Erkalten selbst von der Wandung ab, der Rest wird mit einem scharfen Messer herausgekratzt und sofort in einen Exsiccator gebracht.

Das Rohproduct, von dem man annähernd dieselbe Menge erhält, wie Formazylverbindung angewendet wurde, kann direct weiter verarbeitet werden, ist aber zur Isolirung eines reinen Präparates nicht geeignet. Zwar gelang es mitunter, durch Lösung in der 40fachen Menge eiskalten Chloroforms und Fällen mit demselben Volumen Aether farblose, lange Krystallfasern zu erzeugen, aber die Neigung zum Verharzen war so gross, dass es sich als zweckmässig erwies, das leicht lösliche Chlorid in das schwer lösliche Jodid zu verwandeln.

p-Monomethoxytriphenyltetrazoliumjodid,



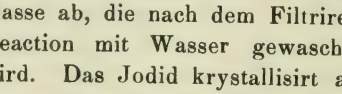
wird erhalten, wenn man das rohe Chlorid in der 20—30facher Menge Wasser löst und in der Kälte langsam mit einer concentrirten Jodkaliumlösung ausfällt. Es scheidet sich sofort als eigelbe, flockige Masse ab, die nach dem Filtriren bis zum Verschwinden der sauren Reaction mit Wasser gewaschen und auf Thonplatten getrocknet wird. Das Jodid krystallisirt aus sehr viel siedendem Wasser oder heissem 50procentigen Alkohol in winzigen Prismen, die bei 90° anfangen zu sintern und bei 135—140° unscharf schmelzen. In Wasser, Aether und Ligroïn schwer löslich, leichter in Alkohol und Chloroform. Mit Platinchlorid, Goldchlorid, Pikrinsäure u. s. w. entstehen die bekannten, charakteristischen Niederschläge.

Analyse: Ber. für $C_{20}N_4H_{17}OJ$.

Procente: N 12.28.

Gef. » » 11.66.

p-Monooxytriphenyltetrazoliumchlorid,



Die Abspaltung der Methylgruppe aus dem oben besprochenen Chlorid gelingt am besten mit rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr.

Je 4 g Chlorid werden mit 30 g conc. Salzsäure in einem Einschmelzrohr ca. 4 Stunden auf 150—160° erhitzt. Es genügt zu diesem Zweck ein Oelbad, welches durch eine Schutzvorrichtung gedeckt ist. Der Rohrinhalt ist nach dem Erkalten bis auf einen Bodensatz klar, man giesst ihn in ein Becherglas und giebt kleine Eisstücke und Wasser hinzu, bis beim Kratzen mit dem Glasstab nichts mehr ausfällt. Den im Rohr verbliebenen Theil behandelt man mit Eiswasser, indem man die anfangs teigige Masse mit einem dicken Glasstabe knetet und das jedesmal krystallinisch Gewordene zum Uebrigen schüttet. Nach dreistündigem Stehen wird abgesaugt, mit viel Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Zur Reinigung wird entweder aus salzsäurehaltigem, siedendem Wasser umkrystallisirt oder in wenig Kaliumcarbonat aufgenommen und mit verd. Salzsäure gefällt, auch salzsäurehaltiger Alkohol und Aether ist brauchbar. Ausbeute von jeder Portion fast 3 g Rohmaterial.

Analyse: Ber. für $C_{19}N_4H_{15}ClO$.

Procente: C 65.05, H 4.27.

Gef. » » 64.39, » 4.99.

Gelblich-weisse, glänzende Nadeln aus Wasser, löslich in kochendem Wasser und Alkohol bei Gegenwart von Säuren, fehlen letztere, so tritt nach längerem Kochen erst Lösung ein unter starker Gelbfärbung und es krystallisirt dann nur wenig aus; ein Tropfen Säure entfärbt sofort wieder, ein Vorgang, der wohl auf partieller Dissociation beruht, analog dem merkwürdigen Verhalten des Di-*p*-oxydiphenyltetrazoliumbetaïns[1]). Unlöslich in Aether und Ligroïn.

Schmelzpunkt 243—244° unter Schwärzung.

Charakteristisch ist die Analogie, die der Körper mit dem Phenol zeigt, soweit die Besetzung der *p*-Stellung nicht in Betracht kommt; mit Bromwasser entsteht so, selbst in verdünnter Lösung ein gelber Niederschlag, der bald heller wird und nach dem Absaugen orange gelb aussieht.

Mit conc. Salpetersäure entsteht in der Wärme ein gelber Niederschlag von der Farbe der Pikrinsäure, der aus verdünntem Alkohol in Nadeln krystallisirt und bei 110—112° schmilzt. Die wässrige Lösung dieses Nitroproducts wird mit Natriumamalgam intensiv roth und nach dem Ansäuern violet.

In Alkalien, Alkalicarbonaten und selbst in Ammoniak löst sich die Oxytetrazoliumverbindung mit orangerother Farbe und fällt beim Ansäuern unter Entfärbung wieder aus. Bemerkenswerth ist die Schwerlöslichkeit des Nitrats, die es fast zu einem Fällungs-Reagens auf Salpetersäure macht: selbst in ziemlich verd. Lösung entsteht ein Niederschlag vom Aussehen des Chlorsilbers, der sich in Ammoniak roth löst und beim Ansäuern mit Salpetersäure wieder ausfällt.

Salpetrige Säure und Diazobenzolchlorid wirken nicht ein.

Schliesslich seien noch einige physiologische Eigenschaften[2]) dieses complicirten Phenols mitgetheilt: die an Kaninchen und Fröschen vorgenommenen subcutanen Injectionen ergaben im Allgemeinen, dass bei genügender Dosirung nach kurzer Zeit Lähmung oder Schwächung der vorderen Extremitäten eintritt und dass der Tod bald unter Krämpfen und Respirationsstörung erfolgt. Die Substanz verlässt den Organismus unverändert, wie leicht durch die intensive Violetfärbung, die mit Ammoniak, Schwefelammonium und Salzsäure entsteht, nachgewiesen werden konnte, dies war oft schon nach 4 Stunden der Fall und bei Fröschen war die ganze innere Rückenparthie stark violet gefärbt. Die Bestimmung der letalen Dose für letztere ergab 0.16 g umgerechnet auf 1 kg Körpergewicht. Die Hauptwirkung beruht auf Respirationslähmung und Störung des

---

[1]) Wedekind, Inaugural-Dissertation 1895, 41.

[2]) Bei diesen, naturgemäss nur orientirenden Versuchen hatte ich mich der vorzüglichen Beihülfe des Hrn. Dr. med. Musinowicz zu erfreuen, dem ich hiermit bestens danke.

Centralnervensystems, ausserdem konnte jedoch an einem gefensterten Exemplar eine ziemlich schnelle Abnahme der Herzfrequenz constatirt werden, die sich aber bei ungenügender Dosirung bald wieder auf den normalen Stand hebt. Eine Combination der physiologischen Eigenschaften[1]) der Tetrazoliumverbindungen mit denjenigen des Phenols war also nicht zu beobachten gewesen, wohl aber Aehnlichkeit mit den letzteren.

Diphenyltetrazol, $C_6H_5 . C \begin{cases} N . N . C_6H_5 \\ \quad\quad | \\ N : N \end{cases}$.

Das *p*-Monooxytriphenyltetrazoliumhydroxyd wird als salpetersaures Salz mit Permanganat oxydirt.

4.5 g Chlorid werden in wenig Natronlauge gelöst und mit 2 L Wasser verdünnt, mit Essigsäure eben angesäuert und in der Hitze mit Silbernitrat ausgefällt. Dann wird heiss filtrirt, event. bis zur Lösung wieder aufgekocht und auf ca. 3 L verdünnt. Das Ganze wird in einen grossen Topf gegossen, mit 10 g conc. Salpetersäure versetzt und auf 28—30° abgekühlt. Unter kräftigem Rühren mittels einer Turbine lässt man eine Lösung von 9—10 g Permanganat zutropfen, es bildet sich bald viel Braunstein und man lässt über Nacht stehen. Ist die Flüssigkeit am andern Morgen noch schwach roth gefärbt, so wird mit Alkohol entfärbt und sofort[2]) 4—5 mal mit Aether extrahirt, mit Chlorcalcium getrocknet und, nachdem der Aether zum grössten Theil abdestillirt ist, der Rest in eine Schaale gegossen. Nach dem Verdunsten schiesst das Reactionsproduct in prachtvollen, grossen Nadeln an. Die Ausbeute beträgt fast 2 g, während theoretisch 2.8 g verlangt werden, also fast 71 pCt. der theoretischen Ausbeute. Zur Reinigung wird der neue Körper aus wenig warmem, 80 procentigem Alkohol umkrystallisirt; man erhält so farblose, glänzende Nadeln.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{10}N_4$.

	Procente:	C 70.27, H 4 5, N 25.23.
Gef.	»	» 70.21, » 4.7, » 25.36.

Schmelzpunkt 106—107°. Die geschmolzene wasserklare Substanz krystallisirt nach dem Erkalten wieder schön aus, wird bei längerem Liegen am Licht etwas gelb.

Löslich in den meisten organischen Solventien, mit Ausnahme von kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser.

Ausserordentlich beständig, wird von conc. Salpetersäure, auch rauchender, kaum angegriffen, erst beim Eintragen von Salpeter in

---

[1]) vergl. diese Berichte **27**, 2924 u. Wedekind, Inaugural-Dissertation 1895, S. 42: bakteriologische Untersuchung des Di-*p*-oxydiphenyltetrazoliumbetaïns.

[2]) Man kann auch den Braunstein vorher durch Filtration entfernen.

eine auf 100° erwärmte Lösung in conc. Schwefelsäure entsteht ein weisser Körper, der gegen 170° zu einer braunen Flüssigkeit schmilzt. Auch conc. Schwefelsäure wirkt nicht verändernd, unlöslich in Alkalien, in ätherischer Lösung entsteht mit gasförmiger Salzsäure kein Salz, Jodmethyl wird bei 3 stündigem Erhitzen auf 100° noch nicht addirt.

Endlich sei noch erwähnt, dass das *p*-Monooxytriphenyltetrazoliumchlorid durch alkalische Reduction in die zugehörige Formazylverbindung[1]) übergeht.

p-Monooxyformazylbenzol[2]),

$$C_6H_5 . C \begin{cases} N . NHC_6H_5 \\ N : NC_6H_4OH. \end{cases}$$

Je 5 g Oxyverbindung werden mit 300 g Wasser übergossen, in der Wärme mit einem Ueberschuss von Ammoniak zur Lösung gebracht und bei 50°—60° mit soviel wässrigem Schwefelammon versetzt, dass die Flüssigkeit nach einer halben Stunde noch deutlich danach riecht. Die tiefrothe Flüssigkeit wird dann angesäuert, der entstandene Niederschlag abgesaugt und gewaschen. Zur Reinigung wird in Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt. Tiefrothe, amorphe Masse, die bei 110° anfängt zu sintern und zwischen 153° und 155° schmilzt. In Alkalien und Ammoniak löslich, die Lösung in conc. Schwefelsäure ist schmutzig-grün.

Die Ausbeute ist ungenügend und scheint die Reduction mit Natriumamalgam glatter zu verlaufen.

---

334. Edv. Hjelt: Ueber einige alkylsubstituirte Valerolactone.

(Eingegangen am 11. Juli.)

Um den Einfluss der Alkyle auf die Lactonbildung bei verschiedenen Substitutionsstellungen kennen zu lernen, habe ich auch einige α-Alkylvalerolactone dargestellt und ihre Bildungsgeschwindigkeit aus den entsprechenden Oxysäuren untersucht. Allylessigsäure kann bekanntlich leicht in Valerolacton übergeführt werden. Analog müssten sich alkylsubstituirte Allylessigsäuren verhalten. Zu ihrer Darstellung habe ich die Malonsäureestermethode angewandt. Ich werde hier zunächst die erhaltenen neuen Alkylallylmalonsäuren und Alkylallylessigsäuren kurz beschreiben.

---

[1]) vergl. diese Berichte 28, 1694: Bildung von Di-*p*-oxyformazylameisensäure.

[2]) Noch nicht analysirt.

Allyläthylmalonsäure. Der Ester dieser Säure wurde aus Allylmalonsäureester, Aethylbromid und Natriumäthylat in gewöhnlicher Weise dargestellt. Aus 50 g Allylmalonsäureester wurde 24 g zwischen 229—238° siedender Ester erhalten. Der reine Aethylallylmalonsäureester siedet bei 233°. Der Ester musste längere Zeit mit dem dreifachen der berechneten Menge concentrirter Kalilauge unter Zusatz von etwas Alkohol auf dem Wasserbade erwärmt werden, ehe die Verseifung eine vollständige war. Die durch Salzsäure abgeschiedene und in Aether aufgenommene Säure wurde einige Mal aus Benzol umkrystallisirt und in grossen, klaren Krystallen erhalten, die bei 107—108° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_8H_{12}O_4$.

Procente: C 55.8, H 6.98.

Gef. » » 55.3, 55.4, » 6.8, 6.95.

Aethylallylessigsäure. Wenn Allylmalonsäure auf 150° erhitzt wird, findet Kohlendioxydabspaltung statt. Die zurückbleibende einbasische Säure siedet genau bei 208°. Sie riecht zugleich nach Allylessigsäure und Buttersäure.

Analyse: Ber. für $C_7H_{12}O_2$.

Procente: C 65.6, H 9.4.

Gef. » » 65.5, » 9.5.

Propylallylmalonsäure. Zu ihrer Darstellung wurde sowohl Propyljodid als Propylbromid angewandt. Letzteres giebt bessere Ausbeute. Es wurden aus 60 g Allylmalonsäureester 44 g zwischen 238° und 244° siedender Ester erhalten. Die Hauptmenge geht bei 240—241° über. Die nach der Verseifung freigemachte Säure wurde aus Aether und Benzol umkrystallisirt und in Form mikroskopischer Nadeln erhalten, die bei 115° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_9H_{14}O_4$.

Procente: C 58.1, H 7.5.

Gef. » » 58.4, » 7.8.

Allylpropylessigsäure entsteht aus der vorgenannten Verbindung durch Kohlendioxydabspaltung und geht bei der Destillation bei 218—221° über. Zur Analyse wurde eine bei 221° aufgefangene Probe benutzt:

Analyse: Ber. für $C_8H_{14}O_2$.

Procente: C 67.6, H 9.9.

Gef. » » 67.6, » 10.1.

Isopropylallylmalonsäure. Aus 54.6 g Allylmalonsäureester wurden bei Anwendung von Isopropylbromid 31.3 g zwischen 232° und 238° siedendes Product erhalten. Die abgeschiedene umkrystallisirte Säure gleicht sehr der Propylallylmalonsäure, sie schmilzt aber etwas niedriger. Der höchste gefundene Schmelzpunkt war 112.5°, bei einer anderen Darstellung konnte er durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Benzol nicht höher als bis 107.5° gebracht werden.

Analyse: Ber. für $C_9H_{14}O_4$.

Procente: C 58.1, H 7.5.
Gef. » » 58.05, » 7.7.

Isopropylessigsäure, in gleicher Weise wie die übrigen erwähnten einbasischen Säuren dargestellt, bildet eine sauer und ranzig riechende Flüssigkeit, die bei 217° siedet.

Analyse: Ber. für $C_8H_{14}O_2$.

Procente: C 67.6, H 9.9.
Gef. » » 67.4, » 9.7.

Das elektrische Leitvermögen der Propylallyl- und Isopropylallylmalonsäure ist von Hrn. R. Malmström hier bestimmt worden und hat derselbe gefunden für[1]):

Propylallylmalonsäure: K 0.93.
Isopropylallylmalonsäure: » 1.46.

Diese Resultate stehen in Uebereinstimmung mit den von Walden bei Untersuchung einer ganzen Reihe von Allylmalonsäuren erhaltenen[2]).

Bei der Ueberführung der ungesättigten einbasischen Säuren in Lactone habe ich, nach Fittig's Vorschrift, dieselben mit der fünffachen Menge verdünnter Schwefelsäure (1 : 1) 15 Minuten gekocht, dann Wasser zugesetzt, von Neuem kurze Zeit zum Kochen erhitzt und schliesslich mit Aether extrahirt. Die Aetherlösung wurde, behufs Entfernung noch vorhandener Säure, mit Sodalösung geschüttelt, dann verdunstet und der Rückstand mit geglühter Potasche entwässert und destillirt.

Das in dieser Weise dargestellte Aethylvalerolacton,

$$CH_3 . \dot{C}H . CH_2 . \dot{C}H . C_2H_5$$
$$O \text{———} CO$$

geht fast vollständig zwischen 216—220° über. Das reine Lacton siedet bei 216° und besitzt den für die flüchtigen Lactone charakteristischen Geruch.

Analyse: Ber. für $C_7H_{12}O_2$.

Procente: C 65.6, H 9.4.
Gef. » » 65.5, » 9.6.

Propylvalerolacton, $CH_3 . \dot{C}H . CH_2 . \dot{C}H . C_3H_7$ / $O \text{———} CO$, wie das vorige eine Flüssigkeit, siedet bei 233°.

Analyse: Ber. für $C_8H_{14}O_2$.

Procente: C 67.6, H 9.85.
Gef. » » 67.3, » 9.8.

Das isomere Isopropylvalerolacton,

$$CH_3 . \dot{C}H . CH_2 . \dot{C}H . CH(CH_3)_2$$
$$O \text{———} CO$$

[1]) Die Versuchszahlen sind in Oefvers finska Vet. Soc. förh. Heft 38 veröffentlicht. [2]) Zeitschr. phys. Chem. 8, 452.

siedet etwas niedriger, nämlich bei 224°. Das Rohproduct destillirte zwischen 218° und 225°.

Analyse: Ber. für $C_8H_{14}O_2$.

Procente: C 67.6, H 9.85.

Gef. » » 67.5, » 10.1.

Die Versuche in Bezug auf die Bildungsgeschwindigkeit der Lactone wurden in der Hauptsache wie meine früheren Bestimmungen bei den γ-Oxysäuren ausgeführt[1]). Vom Lacton wurde 0.0055 Molekulargewicht in Grammen abgewogen, mit 27.5 ccm $^1/_5$ normal Kalihydrat versetzt und bei aufgerichtetem Kühler erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde die eventuell noch alkalische Lösung mit einigen Tropfen $^1/_{10}$ normal Salzsäure neutralisirt und in den mit 100 ccm-Marke versehenen Versuchskolben gebracht. Nach Vorwärmen auf die Versuchstemperatur wurden 50 ccm $^1/_{10}$ normal Salzsäure schnell zugefügt und bis zur Marke mit Wasser gefüllt. Als Versuchstemperatur wurde hier 79° angewandt. Von der Lösung wurden nach bestimmten Zeiten 10 ccm herausgenommen und mit $^1/_{50}$ normal Kalihydrat titrirt. Da die früheren Bestimmungen über die Bildungsgeschwindigkeit des Valerolactons bei 100° gemacht wurden, habe ich, um vergleichbare Resultate zu erhalten, die Bildung dieses Lactones von Neuem und zwar bei 79° untersucht.

Die Geschwindigkeitscoëfficienten sind nach der Formel $Ac = x/A \cdot x \cdot 1/t$ berechnet. Bei der Berechnung der Mittelwerthe sind die ersten nach 10 Minuten gemachten Bestimmungen nicht in Betracht gezogen, weil sie nicht ganz zuverlässig sind.

Temperatur 79° Zeit in Minuten	Valerolacton aus γ-Oxyvaleriansäure				Aethylvalerolacton aus Aethyl-γ-oxyvaleriansäure			
	I		II		I		II	
	Rückständige Oxysäure in Procenten	Ac	Rückständige Oxysäure in Procenten	Ac	Rückständige Oxysäure in Procenten	Ac	Rückständige Oxysäure in Procenten	Ac
0	(100)		(100)		(100)			
10	95.9	—	97.8	—	90.8	(0.0101)		
20	94.2	0.0031	95.4	0.0024	83.0	0.0102		
40	90.32	0.0027	90.6	0.0026	70.0	0.0107		
80	81.2	0.0029	82.4	0.0027	53.6	0.0108		
160	69.8	0.0027	71.2	0.0027	37.6	0.0103		
320	52.7	0.0028	56.98	0.0024	23.4	0.0102		
460	—	—	—	—	17.6	0.0102		
510	—	—	45.2	0.0024	—	—		
640	37.8	0.0026	—	—	—	—		
	Mittel	0.0028		0.0026		0.0104		

[1]) Diese Berichte 24, 1236.

Temperatur 79° Zeit in Minuten	Propylvalerolacton aus Propyl-γ-oxyvaleriansäure				Isopropylvalerolacton aus Isopropyl-γ-oxyvaleriansäure			
	I		II		I		II	
	Rückständige Oxysäure in Procenten	Ac	Rückständige Oxysäure in Procenten	Ac	Rückständige Oxysäure in Procenten	Ac	Rückständige Oxysäure in Procenten	Ac
0	(100)		(100)		(100)		(100)	
10	90.6	(0.0104)	—	—	90.1	(0.0110)	89.9	(0.0112)
20	82.6	0.0105	79.8	(0.0127)	84.0	0.0095	84.0	0.0095
40	71.6	0.0099	69.7	0.0109	75.2	0.0088	73.7	0.0089
80	54.7	0.0104	—	—	61.0	0.0080	60.5	0.0082
160	38.3	0.0101	36.5	0.0109	44.0	0.0077		
320	24.5	0.0096	—	—	28.8	0.0077		
370	—	—	22.1	0.0095	—	—		
450	—	—	19.0	0.0095	—	—		
520	18.0	0.0088	—	—	20.0	0.0077		
600	16.4	0.0085	—	—	—	—		
	Mittel	0.0099		0.0102		0.0082		0.0088

Ordnet man die Reactionscoëfficienten nach steigender Grösse, so erhält man folgende Serie:

	Ac
γ-Oxyvaleriansäure	0.0027
Isopropyl-γ-oxyvaleriansäure	0.0085
Propyl-γ-oxyvaleriansäure	0.0100
Aethyl-γ-oxyvaleriansäure	0.0104

Auch in der α-Stellung substituirt, wirken also die Alkyle beschleunigend auf die Reaction, doch ist hier zu bemerken, dass die drei untersuchten Alkyle ungefähr gleich starken Einfluss ausüben. Die überaus starke Wirkung des Isopropyls in der γ-Stellung tritt hier garnicht hervor. Dasselbe Ergebniss ergab die früher gemachte Untersuchung über die Bildungsgeschwindigkeit des α-Isopropylcumarins, obgleich ich das Verhalten dieser Verbindung anders zu deuten versuchte[1]).

Helsingfors. Universitätslaboratorium.

[1]) Diese Berichte **27**, 3331.

335. Edv. Hjelt: Ueber zwei stereoisomere Methylcarbocaprolactonsäuren.

(Eingegangen am 11. Juli.)

Vor einigen Jahren habe ich eine Mittheilung über isomere Allyläthyl- und Allylmethylbernsteinsäuren gemacht[1]). Die damals beabsichtigte Untersuchung der aus den letztgenannten Säuren entstehenden Lactonsäuren ist erst später von Hrn. Herpman hier ausgeführt worden.

Die Ueberführung in Lactonsäuren geschah nach der von Fittig angegebenen Methode. Die beiden Allylmethylbernsteinsäuren wurden mit der 5fachen Menge Schwefelsäure, die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt war, circa 15 Minuten gekocht, dann mehr Wasser zugesetzt und mit Aether extrahirt. Beim Abdunsten des Aethers wurden sowohl aus der Parasäure (Schmp. 147 bis 148°) als aus der Mesosäure (Schmp. 86 bis 87°) Krystalle erhalten, welche von einem Oele durchtränkt waren. Die Krystalle liessen sich leicht aus Wasser umkrystallisiren und wurden in wohlausgebildeten Prismen erhalten, die bei 140 bis 141° schmolzen. Die Analyse gab folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für $C_8H_{12}O_4$.

Procente: C 55.81, H 6.98.
Gef. » » 55.44, » 7.04.

Zur Ermittelung der Basicität der Säure wurde sie mit Natronlauge titrirt. 0.06 g der Säure wurden von 0.138 g Natronhydrat neutralisirt. Die 1 Mol. Natronhydrat entsprechende Menge beträgt 0.014. Die Säure ist somit einbasisch. Wenn die Säure mit Baryumhydratlösung gekocht, das überschüssige Baryumhydrat mit Kohlensäure entfernt und die Lösung abgedampft wurde, wurde das Salz der zweibasischen Oxysäure in undeutlich krystallinischer Form erhalten:

Analyse: Ber. für $C_8H_{12}O_5Ba$, bei 110° getrocknet:

Procente: Ba 42.15.
Gef. » » 41.3.

Die Säure ist somit eine Lactonsäure und, da sie einen hohen Schmelzpunkt besitzt und in Wasser nicht leicht löslich ist, muss sie als die Paramethylcarbocaprolactonsäure angesehen werden.

Das oben erwähnte ölige Reactionsproduct erstarrte nach einiger Zeit zu einer krystallinischen Masse. Die Krystalle waren nadelförmig, sehr leicht löslich in Wasser und niedrig schmelzend. Da die Säure schwer zu reinigen war, konnte kein constanter Schmelzpunkt festgestellt werden. Die Säure schmolz zwischen 60 und 68°.

Analyse: Ber. für $C_8H_{12}O_4$.

Procente: C 55.81, H 6.98.
Gef. » » 55.2, » 6.92.

Die Titrirung zeigte, dass auch diese Säure einbasisch ist. (0.1282 g Säure wurde von 0.0305 g Natronhydrat statt berechneter

[1]) Diese Berichte 25, 488.

0.0294 g neutralisirt). Das Baryumsalz der Oxysäure wurde wie oben angegeben dargestellt und enthielt 41.3 pCt. Baryum statt berechneter 42.15. Die Säure muss als die Mesomethylcarbocaprolactonsäure angesehen werden.

Es ist noch zu bemerken, dass die aus den isomeren Methylallylbernsteinsäuren entstehenden Producte vollkommen identisch sind, und es findet also bei Einwirkung der Schwefelsäure auch eine partielle Umlagerung der Parasäure in die Mesosäure und umgekehrt statt. In beiden Fällen entstehen circa 20 pCt. Paralactonsäure und 80 pCt. Mesolactonsäure.

Helsingfors, Universitätslaboratorium.

---

336. Edv. Hjelt: Ueber die Geschwindigkeit der Lactonbildung bei einigen Säuren der Zuckergruppe.

(Eingegangen am 11. Juli.)

Dass auch bei gesättigten Verbindungen die intramolecularen Reactionen von der Configuration der Moleküle abhängig sind, kann schon a priori angenommen werden und ist auch in einzelnen Fällen thatsächlich erwiesen. E. Fischer hat in seiner zweiten Abhandlung über Synthesen in der Zuckergruppe[1]) darauf aufmerksam gemacht, dass die Lactonbildung bei den verschiedenen Oxysäuren der Zuckergruppe mit verschiedener Leichtigkeit stattfindet. Durch zuvorkommende Freundlichkeit dieses hochverehrten Collegen bin ich in den Besitz einiger hierhergehörigen Präparate gelangt, mit denen ich vergleichende Bestimmungen in Bezug auf die Geschwindigkeit der Lactonbildung gemacht habe. Die untersuchten Säuren sind: *l*-Gluconsäure, *l*-Gulonsäure, *l*-Mannonsäure, *l*-Arabonsäure und α-Glucoheptonsäure, sowie von zweibasischen Säuren: Schleimsäure und Zuckersäure.

Die Versuchslösungen wurden in folgender Weise bereitet. Von den Lactonen wurde etwas mehr als $^1/_{250}$ Grammolekül abgewogen, in der berechneten Menge $^1/_{10}$-norm. Natronlauge gelöst und die Lösung, nachdem sie auf die Versuchstemperatur erwärmt war, mit 40 ccm $^1/_{10}$-norm. Salzsäure versetzt und auf 100 ccm verdünnt. Die Lösungen waren somit $^1/_{25}$-normal und enthielten ausserdem eine geringe Menge Natriumsalz der betreffenden Säure. Bei Gluconsäure und Arabonsäure ging ich von den Calciumsalzen aus, welche durch Versetzen mit der äquivalenten Menge Natriumcarbonat in Natriumsalze übergeführt wurden. Bei den Bestimmungen wurde die Menge der rückständigen Säure durch Titriren mit $^1/_{50}$-normal Natriumhydrat ermittelt. Es wurden bei den einbasischen Säuren 10 ccm, bei den zwei-

[1]) Diese Berichte 26, 3226.

basischen 20 ccm der Versuchslösung zur Titration angewendet. Die Versuchstemperatur war 52°. Bei der Titration wurde mit Eis abgekühlt.

Bei der Gluconsäure fand die Lactonbildung sehr langsam statt, beziehungsweise wurde die Oxysäure so leicht wiedergebildet, dass genaue Resultate bei der Titrirung nicht erzielt wurden.

Die in den Tabellen angeführten Werthe für Ac sind nach der Formel $Ac = x/A - x \cdot l/t$ berechnet.

Tab. I.

	l-Mannonsäure A = 20				l-Gulonsäure A = 20		
Zeit in Min.	Verbr. ccm NaOH	Rückständige Säure in pCt.	Ac	Zeit in Min.	Verbr. ccm NaOH	Rückständige Säure in pCt.	Ac
I. 15	18.7	93.5	0.0050	I. 30	18.9	94.5	0.0019
40	16.95	84.7	0.0045	60	18.15	90.7	0.0017
60	16.2	81.0	0.0039	150	16.15	80.7	0.0016
100	15.1	75.5	0.0032	400	13.2	66.0	0.0012
150	14.23	71.1	0.0027	500	12.7	63.5	0.0011
220	13.35	66.7	0.0023	650	11.3	56.5	0.0012
400	12.75	63.7	0.0014	750	10.4	52.0	0.0011
480	12.4	62.0	0.0013				
				II. 30	18.8	94.0	0.0021
II. 15	18.55	92.7	0.0052	60	18.1	90.5	0.0017
40	17.18	85.9	0.0041	100	17.0	85.0	0.0018
60	16.34	81.7	0.0037	150	16.3	81.5	0.0015
100	15.1	75.5	0.0032	250	14.9	74.5	0.0014
150	14.7	73.5	0.0023	400	13.2	66.0	0.0012
				500	12.5	62.5	0.0012

Tab. II.

	α-Glucoheptonsäure A = 20				l-Arabonsäure A = 20		
Zeit in Min.	Verbr. ccm NaOH	Rückständige Säure in pCt.	Ac	Zeit in Min.	Verbr. ccm NaOH	Rückständige Säure in pCt.	Ac
I. 15	19.6	98.0	0.0014	60	18.2	91.0	0.0016
60	18.4	92.0	0.0014	120	17.6	88.0	0.0011
100	17.2	86.0	0.0016	180	17.0	85.0	0.0010
220	14.7	73.5	0.0016	240	16.5	82.5	0.0009
300	13.65	68.2	0.0015	360	16.0	80.0	0.0007
450	12.1	60.5	0.0015	420	15.65	78.2	0.0007
500	11.6	58.0	0.0014				
600	10.45	52.0	0.0015				
II. 15	19.5	97.5	0.0017				
120	16.75	83.7	0.0017				
150	16.3	81.5	0.0015				
300	14.1	70.5	0.0014				

Bei den folgenden zweibasischen Säuren ist bei Berechnung der Zahlen vorausgesetzt, dass die Säuren nur in Lactonsäuren, nicht in Doppellactone übergehen. Nach dem Verlauf der Reaction zu urtheilen findet indessen bei der Schleimsäure wohl auch eine Doppellactonbildung statt.

Tab. III.

Zuckersäure				Schleimsäure			
Zeit in Min.	Verbr. ccm NaOH	Rückständige zweibas. Säure in pCt.	Ac	Zeit in Min.	Verbr. ccm NaOH	Rückständige zweibas. Säure in pCt.	Ac
I. 15	39.3	96.5	0.0024	I. 15	39.1	95.5	0.0031
30	39.2	96.0	0.0014	30	38.8	94.0	0.0021
60	38.6	93.0	0.0012	60	38.3	91.5	0.0015
120	37.9	89.5	0.0010	120	37.2	86.0	0.0013
240	36.3	81.5	0.0009	240	32.4	62.0	0.0025
360	35.5	77.5	0.0008	360	28.9	44.5	0.0034
420	35.1	75.5	0.0008	480	26.4	32.0	0.0044
				600	22.6	13.0	0.0118
II. 15	39.5	97.5	0.0017	II. 15	39.3	96.5	0.0025
30	39.2	96.0	0.0014	30	38.6	93.0	0.0025
60	38.8	94.0	0.0010	60	38.2	91.0	0.0016
120	37.3	86.5	0.0013	120	36.6	83.0	0.0017
240	35.9	79.5	0.0011	240	31.9	59.5	0.0028
360	34.8	74.0	0.0010	360	27.9	39.5	0.0042
420	34.1	70.5	0.0010	420	27.1	35.5	0.0043
480	32.9	64.5	0.0011	480	25.6	28.0	0.0053
				600	23.0	15.0	0.0094

Wenn man von der etwas grösseren Anfangsgeschwindigkeit bei der Mannonsäure absieht, ist der Unterschied in dem zeitlichen Verlauf der Reaction bei Mannonsäure, Gulonsäure und Glucoheptonsäure nicht gross, was bei graphischer Darstellung deutlich hervortritt. Dagegen zeigt die Gluconsäure, wie schon angegeben, unter den Versuchsbedingungen nur geringe Neigung zur Lactonbildung und auch bei der Arabonsäure verläuft diese sehr träge. Bei den zweibasischen Säuren ist der Unterschied auffallend gross. Die Schleimsäure lactonisirt sich bei der angewandten Temperatur bedeutend leichter als die Zuckersäure. Bestimmte Schlussfolgerungen in Bezug auf den Einfluss der Configuration auf die fragliche Reaction erlauben die wenigen Versuche nicht.

Helsingfors, Universitätslaboratorium.

337. Edv. Hjelt: Weiteres über die Verseifung der alkylsubstituirten Malonsäureester.

(Eingegangen am 11. Juli.)

Kürzlich habe ich eine Mittheilung über diesen Gegenstand gemacht[1]). Bei Revision der von Hrn. Hohenthal ausgeführten Bestimmungen habe ich gefunden, dass bei dem Isobutylmalonsäureester eine Verwechslung der Fractionen stattgefunden hatte. Auch bei dem Isopropylmalonsäureester haben wir bei erneuter Bestimmung etwas andere Zahlen als die früher angeführten erhalten, welche die hemmende Wirkung dieses Radicals noch deutlicher hervortreten lassen. Ich führe die neuen Bestimmungen unten an. Ausserdem haben wir noch folgende Ester in die Untersuchungsreihe eingezogen: Methyl-, Phenyl-, Allyläthyl- und Allylpropylmalonsäureester[2]).

Die Zahlen in der Tabelle drücken die in den angeführten Zeiten umgesetzten Mengen der Ester in Procenten aus.

Temp. 16°.

Zeit in Min.	Methylmalonsäureester Siedep. 194—196°		Isopropylmalonsäureester Fraction 211—214°		Isobutylmalonsäureester Fraction 226—229°		Phenylmalonsäureester		Allyläthylmalonsäureester Siedep. 233°		Allylpropylmalonsäureester Fraction 240—241°	
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
5	18.2	18.6	9.4	9.0	13.0	14.2	—	—	—	—	—	—
10	25.6	23.2	11.2	11.4	15.6	16.4	30.6	32.8	12.0	—	11.6	11.6
20	32.8	31.4	15.6	15.6	21.4	22.4	40.4	43.8	17.2	15.8	17.2	16.6
40	42.8	40.4	19.6	19.0	29.4	30.0	48.2	51.0	20.4	18.8	21.8	21.0
80	50.2	49.2	25.6	25.0	37.2	39.6	52.4	55.0	23.0	22.4	24.2	24.0
160	57.4	56.0	33.0	31.6	47.2	49.0	58.6	60.4	23.8	24.6	25.4	25.8
320	62.4	63.0	42.6	40.4	51.8	54.2	67.8	68.8	26.8	26.0	27.6	28.2

Die Verseifung hier ist ja als eine Reaction zweiter Ordnung anzusehen, doch giebt die für solche Reactionen geltende Formel keine constanten Werthe für Ac, sondern sie zeigen bei fortschreitendem Process eine stetige Abnahme. Das gebildete Natriumsalz scheint unter den angewandten Versuchsbedingungen der Reaction stark entgegenzuwirken und es tritt wohl nach längerer Zeit ein Gleichgewichtszustand ein. Nach der empirisch gefundenen Formel $\frac{x}{a-x} \cdot \frac{1}{\sqrt{t}}$ lassen sich aber Coëfficienten berechnen, die, abgesehen von den letzten Bestimmungen, ziemlich constante Werthe haben.

[1]) Diese Berichte 29, 110.

[2]) Eine Zusammenstellung sämmtlicher Versuchszahlen ist in Acta Soc. scient. fenn. T. XXII veröffentlicht.

Wenn man den Verlauf der Reaction bei den verschiedenen Estern graphisch darstellt oder die untersuchten Ester nach der Grösse der empirischen Reactionscoëfficienten ordnet, erhält man folgende Reihe:

	Coëfficient (Mittelw.)
Allylmalonsäureester	0.165
Malonsäureester	0.156
Phenylmalonsäureester	0.148
Aethyl »	0.133
Propyl »	0.123
Methyl »	0.106
Benzyl »	0.093
Isobutyl »	0.067
Isopropyl »	0.041
Allylpropyl »	0.041
Allyläthyl »	0.039
Allylisopropyl »	0 038
Diallyl »	0.033
Dimethyl »	0·022

Eine grosse Verschiedenheit in der Verseifungsgeschwindigkeit ist somit vorhanden und auffallend ist zunächst, was schon in der früheren Mittheilung hervorgehoben ist, dass sämmtliche dialkylsubstituirten Ester bedeutend schwieriger angegriffen werden als die monoalkylsubstituirten, was in gewisser Harmonie mit den von V. Meyer bei den aromatischen Säuren gefundenen Gesetzmässigkeiten bei der Esterificirung steht, wenn man, wie es thatsächlich der Fall zu sein scheint, annimmt, dass die Ester, welche sich leichter bilden, auch leichter verseift werden[1]). Was die monoalkylsubstituirten Ester anbelangt, üben Allyl, Phenyl, Aethyl und Propyl keinen bedeutenderen Einfluss auf die Verseifung aus. Bei Methyl ist schon eine geringe Depression vorhanden und diese wird noch merkbarer bei Benzyl, Isobutyl und namentlich bei Isopropyl.

Dass die Stärke der Säuren hierbei nicht in erster Linie bestimmend ist, ergiebt sich deutlich, wenn man die erhaltenen Resultate mit den Affinitätsconstanten der Säuren vergleicht. Die meisten derselben sind durch die Bestimmungen von Walden bekannt[2]). Sie ordnen sich nach steigender Grösse wie folgt:

	K
Dimethylmalonsäure	0.076
Methyl »	0.086
Isobutyl »	0.090
Propyl »	0.112

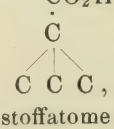
[1]) Siehe u. A. V. Meyer, diese Berichte 28, 1262.
[2]) Zeitschr. phys. Chem. 8, 452.

	K
Isoproylmalonsäure	0.127
Aethyl »	0.127
Benzyl »	0.151
Allyl »	0.154
Malonsäure	0.163
Diäthylmalonsäure	0.74
Diallyl »	0.76
Allylpropylmalonsäure	0.93[1])
Allylisopropyl «	1.46[1])

Die Dialkylmalonsäuren (ausgen. Dimethylmalonsäure) sind also bedeutend stärker als die monosubstituirten, während diese (als Ester) im Gegensatz dazu viel leichter verseift werden als jene. Methyl- und Dimethylmalonsäure haben ungefähr dieselbe Affinitätsgrösse, in Bezug auf die Leichtigkeit der Verseifung ihrer Ester stehen sie aber weit aus einander. Aehnliche Beziehungen treten hervor bei Vergleich der Aethyl- und Isopropylmalonsäure u. A. Damit soll aber nicht behauptet werden, dass die Stärke der Säure ohne Einfluss auf die Verseifungsgeschwindigkeit bei vorliegenden Verbindungen wäre, sie wirkt jedenfalls, wird aber von Einflüssen anderer Art meistens verdeckt. Dass z. B. gerade Dimethylmalonsäureester am trägsten verseift wird, kann wohl damit zusammenhängen, dass die entsprechende Säure die schwächste ist.

Die Verschiedenheit in der Verseifungsgeschwindigkeit bei den untersuchten Malonsäuren ist jedenfalls beeinflusst, nicht nur von der Stärke der Säuren, sondern daneben und im höchsten Grade von sterischen Verhältnissen im Molekül, ähnlich wie sie bei der Esterificirung der aromatischen Säuren hervortreten. Wenn die beiden Wasserstoffe des Methylens durch Alkyle ersetzt sind, ist die sterische Verzögerung am grössten, wie bei der Esterificirung der diorthosubstituirten Benzolcarbonsäuren.

Nach V. Meyer's Ansicht kommt es bei der Esterification lediglich darauf an, dass das Kohlenstoffatom, welches die Carboxylgruppe trägt, beiderseits mit Kohlenstoffatomen verbunden sei, die eben keinen Wasserstoff tragen[2]). Es mag wohl sein, dass die Wirkung in diesem Falle am stärksten ist, aber ohne Zweifel bewirkt die Gruppe



auch wenn die drei Kohlenstoffatome nicht tertiär sind, eine Verzögerung der Esterificationsgeschwindigkeit, wie es offenbar bei der

[1]) Von Hrn. R. Malmström hier bestimmt.

[2]) Heyl u. V. Meyer, diese Berichte 28, 2780.

Verseifung der Fall ist. Auch ohne diese Gruppirung wirken die verzweigten Alkyle, Isopropyl und Isobutyl, sowie Benzyl, stark schützend auf die Estergruppen ein. Die verzögernde Wirkung des Methyls ist wohl ausschliesslich auf die Erniedrigung der Affinitätsgrösse der Säure zurückzuführen. Bei der Dimethylmalonsäure (Ester) ist ein Zusammenwirken der beiden Momente, des chemischen und mechanischen, in derselben Richtung anzunehmen.

Wie nun diese mechanische Wirkung der Alkyle eigentlich aufzufassen ist, darüber lässt sich wohl nichts Bestimmtes sagen. V. Meyer stellt bekanntlich die Hypothese auf, dass bei der Esterbildung aus Säure und Alkohol die dem Carboxyl benachbarten Gruppen durch ihre Raumerfüllung den Eintritt der zur Esterbildung erforderlichen Alkylgruppen erschweren bezw. verhindern und dass diese, einmal eingeführt, durch die Nähe jener Radicale vor weiteren Angriffen geschützt werden. Dass das Gewicht des Radicals und auch das Volum desselben an sich (Summe der Atomvolume) nicht für die Verzögerung maassgebend ist[1]), geht deutlich aus meinen Versuchen hervor. Vielmehr ist wohl die Wirkung der Radicale auf ihre Ausdehnungsgestalt im Moleküle zurückzuführen, und man kommt dann zu der Auffassung Bischoff's von Atomcollisionen als Ursache des verschiedenen Einflusses verschiedener Radicale auf den Verlauf der Reaction (Beschleunigung bei intra- und Verzögerung bezw. Hinderung bei intermolekularen Reactionen). — Das Studium des mechanischen Einflusses der hemmenden Radicale bei Esterificirung und Verseifung wird dadurch erschwert, dass auch chemische Einflüsse derselben ins Spiel kommen.

Helsingfors, Universitäts-Laboratorium.

---

338. Edv. Hjelt: Ueber die Verseifung einiger Ester dreibasischer Säuren.

(Eingegangen am 11. Juli.)

Im Anschluss an die in vorstehender Mittheilung erwähnten Bestimmungen habe ich, um das Beobachtungsmaterial zu vergrössern, auch einige nach der Malonsäureestermethode dargestellte Ester dreibasischer Säuren auf ihre relative Verseifungsgeschwindigkeit untersucht, obgleich die Verhältnisse sich hier weniger einfach gestalten, weil nicht alle Carboxyle gleichartig gebunden sind. Die Lösungen

[1]) Dies wird in Bezug auf die Esterification auch ausdrücklich von V. Meyer betont (siehe z. B. diese Berichte 28, 2789).

wurden wie früher angegeben bereitet [1]), nur mit dem Unterschied, dass auf 1 Mol. Ester 3 Mol. Kalihydrat kamen.

Die Bestimmungen wurden auch hier bei 16° gemacht. Die untersuchten Ester waren: Aethenyltricarbonsäureester, Propenyltricarbonsäureester, Aethyl- und Phenyläthenyltricarbonsäureester sowie Allylpropenyltricarbonsäureester.

Die Zahlen in der Tabelle drücken die in den angeführten Zeiten verseiften Mengen der Ester in Procenten aus.

Temp. 16°.

Zeit in Min.	Aethenyltricarbonsäureester (Fraction 276—279°)		Propenyltricarbonsäureester (Fraction 269—271°)		Aethyläthenyltricarbonsäureester (Fraction 280—284°)		Phenyläthenyltricarbonsäureester (Schmp. 38°)		Allylpropenyltricarbonsäureester (Fraction 283—285°)
	I	II	I	II	I	II	I	II	
10	34.5	33.7	18.0	16.7	9.1	7.3	14.4	15.5	6.9
20	42.2	41.1	24.9	25.0	11.2	9.7	20.3	21.5	12.5
40	49.6	47.7	32.2	32.2	13.9	12.9	29.5	29.1	—
80	57.7	55.6	38.6	36.7	19.2	18.8	36.5	36.8	14.3
160	70.4	68.8	43.9	44.2	25.7	24.9	40.9	40.8	17.0
320	79.7	77.7	48.8	49.6	34.3	33.6	46.8	46.1	19.1
1500	—	—	—	—	48.3	46.4	—	—	30.8
4440	—	—	—	—	—	—	—	—	40.0
5820	—	—	—	—	—	—	—	—	44.5

Nach 160 Min. sind von den untersuchten Estern verseift:

Aethenyltricarbonsäureester	69.6 pCt.	(Mittelw.)
Propenyl- »	44.0 »	»
Phenyläthenyl- »	40.8 »	»
Aethyläthenyl- »	25.3 »	»
Allylpropenyl- »	17.0 »	»

Die Resultate stehen hier in voller Uebereinstimmung mit den bei den Alkylmalonsäureestern gefundenen. Aethenyltricarbonsäureester wird am leichtesten verseift, dann folgt in der Reihe Propenyltricarbonsäureester und schliesslich die Ester, in welchen die beiden Wasserstoffe an dem zwischen zwei Carboxylen gelegenen Kohlenstoffatome durch Kohlenstoffgruppen ersetzt sind.

$$\begin{array}{l} \quad\;\; CO_2C_2H_5 \\ \quad\;\; \cdot \\ R\,.\,C\,.\,CH(H)\,.\,CO_2C_2H_5 \\ \quad\;\; | \qquad\quad (CH_3) \\ \quad\;\; CO_2C_2H_5 \end{array}$$

Unter diesen wird Phenyläthenyltricarbonsäureester am leichtesten verseift, was wohl auf den acidificirenden Einfluss des Phenyls zurückzuführen ist.

[1]) Diese Berichte 29, 110.

Aus sämmtlichen Versuchen bei den Estern zwei- und dreibasischer Säuren geht hervor, dass insbesondere die Gruppirung

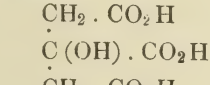
für die Verseifung ungünstig ist, und dies Verhalten kann gewiss unter Umständen bei Constitutionsbestimmungen in Betracht gezogen werden.

Schliesslich habe ich noch Bestimmungen mit Aconitsäureester, Citronensäureester und Camphoronsäuretriäthylester [1]), welcher allerdings nicht ganz rein war, gemacht.

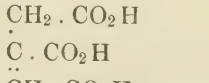
Temp. 16°.

Zeit in Min.	Citronensäureester		Aconitsäureester		Camphoronsäure-triäthylester	
10	61.9	64.3	34.8	34.5	9.3	9.4
20	67.5	68.7	39.1	38.7	9.9	10.1
40	71.2	71.6	43.7	45.5	10.7	11.0
80	73.6	73.4	49.7	49.6	12.6	13.4
160	76.2	75.9	56.1	56.3	14.9	15.9
320	79.5	79.7	64.1	64.5	20.3	21.0

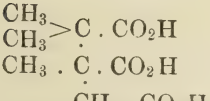
Wie zu erwarten war, werden die Ester der Citronensäure und Aconitsäure und namentlich der der ersteren äusserst leicht verseift. Bei dem Citronensäureester werden, wie es scheint, zwei und bei Aconitsäureester eine Estergruppe sofort abgespalten. Die fraglichen Säuren esterificiren sich ja auch ausserordentlich leicht. Bei dem Camphoronsäureester dagegen ist die Verseifung eine sehr träge, welcher Umstand entschieden gegen die Camphoronsäureformel von Tiemann spricht, in besserem Einklang aber mit der von Bredt aufgestellten steht.



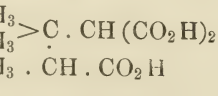
Citronensäure



Aconitsäure



Camphoronsäure
nach Bredt



nach Tiemann.

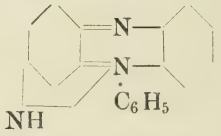
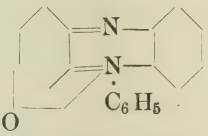
Helsingfors, Universitätslaboratorium.

[1]) Das Präparat, aus camphoronsaurem Silber und Aethyljodid dargestellt, wurde mir gütigst von Dr. O. Aschan überlassen.

339. Otto Fischer: Bemerkungen zu der Abhandlung »Die Constitution der Safranine« von R. Nietzki.

(Eingegangen am 11. Juli.)

Die vor Kurzem (diese Berichte 29, 1442) über den obigen Gegenstand veröffentlichte Abhandlung veranlasst mich zu folgenden Bemerkungen. Zunächst ist es sehr erfreulich, dass Hr. Nietzki die von ihm so lange bekämpfte symmetrische Stellung der Substituenten im Safraninmolekül nunmehr zugiebt, sowie dass er, wie E. Hepp und ich, Safranine, Mauveïne, Rosinduline etc. für Glieder einer und derselben Familie hält. Interessant war es für mich auch, dass Nietzki die Zwittertheorie Kehrmann's, wonach Salze und Basen dieser Gruppe verschiedenen Chinonformen zukommen sollen, nicht acceptirt, dahingegen bleibt Nietzki bei der Ansicht stehen, dass alle Safranin- etc. Salze Azoniumsalze seien, und dass die entsprechenden Basen wie auch die Körper vom Typus des Safranons, Rosindons, Acetylsafranins etc. entstanden seien durch »innere Anhydrisation zwischen Ammoniumhydroxyd und der Amido- resp. Hydroxylgruppe«. E. Hepp und ich, sowie G. F. Jaubert, fassen dagegen sowohl Salze wie Basen als Parachinonderivate auf. Wenn nun auch die Theorie des Hrn. Nietzki consequenter ist, wie die des Hrn. Kehrmann, so glaube ich denn doch, dass die Gründe für die Parachinonform dieser Substanzen überwiegen. Zunächst ist es schon sehr merkwürdig, dass die obige Anhydrisation in der Meta-Stellung stattfinden muss, wenn die Annahme von Nietzki richtig wäre.

z. B.  oder 

Aposafranin nach Nietzki Aposafranon nach Nietzki.

Es dürfte schon schwierig sein, für solche in der Meta-Stellung eintretende Anhydrisirungen Analogien zu finden. Von den Gründen, die bis vor Kurzem zu Gunsten der Azoniumtheorie sprachen, sind die meisten bereits aus der Discussion verschwunden. So die Asymmetrie der Safranine, die Diazotirbarkeit des Aposafranins, endlich die Angabe, dass Safranol zwei Hydroxyle enthalte, da sich darin nur eines nachweisen lässt. Die Diazotirbarkeit des Aposafranins hält Hr. Nietzki nach seiner letzten Abhandlung nicht mehr aufrecht und erklärt diese Sache für »ziemlich gegenstandslos«.

Damit kann man zufrieden sein und diesen Punkt für erledigt betrachten. Was bleibt nun noch von der Azoniumtheorie übrig? Hr. Nietzki weiss offenbar nur noch die Basicitätsfrage als Argument für seine Ansicht hervorzuheben. Was nun diese Frage anbetrifft, so

haben schon E. Hepp und ich nachgewiesen, dass die behauptete starke Basicität dieser Körperklasse, deren Glieder beständig sein sollten gegen Aetzkali und daher den quarternären Ammoniumbasen an die Seite zu stellen seien, eine Täuschung ist, hervorgerufen durch die Gleichfarbigkeit von Basen und Salzen und durch die Wasserlöslichkeit mancher dieser Safraninbasen. Wenn man aber die zur Trennung von Basen und Salzen allgemein üblichen Mittel (Ausschütteln mit Aether, Methylal oder ähnlichen Lösungsmitteln) anwendet, so sieht man, dass sich alle Safranine nicht nur mit Aetzkali, sondern auch mit verdünntem Ammoniak, endlich auch mit verdünntem kohlensaurem Natron zersetzen; im letzteren Falle entstehen allerdings bisweilen Carbonate, welche nicht gleich vollkommen dissociiren. Es ist ja charakteristisch, dass viele der hierhin gehörigen Basen Kohlendioxyd anziehen, wie dies auch viele Abkömmlinge des Pyridins, Benzylamins etc. thun. Deshalb wird man aber solche Basen noch nicht für quarternäre erklären. Das einfachste, bisher bekannte Glied dieser Reihe von Farbbasen, das Aposafranin, ist mit seinen 3 Stickstoffatomen nicht basischer, als z. B. *o*-Phenylendiamin, dessen Abkömmling es ja ist. Man kann sich hiervon leicht überzeugen. Ich löste 1 g Aposafraninchlorid in 200 ccm Wasser, fügte eine verdünnte (1 : 100) Lösung von kohlensaurem Natron hinzu und schüttelte mit Aether aus. Der Aether nimmt die Base sofort mit rother Farbe auf. Ich entfernte den Aether und schüttelte wiederholt mit demselben Lösungsmittel aus (je 50 ccm Aether), indem ich beim jedesmaligen Ausschütteln wieder ein Paar Tropfen Sodalösung zugab. Nach 5 maligem Ausschütteln war die Base vollständig im Aether und die wässrige Lösung entfärbt. Als ich genau unter den gleichen Bedingungen 1 g salzsaures *o*-Phenylendiamin behandelte, musste ich mehr als 10 mal ausschütteln, bis die Base einigermaassen vollkommen aus der wässrigen Lösung heraus war.

Es musste mir daher der Passus des Hrn. Nietzki über die Basicität der Acetylsafranine höchst sonderbar erscheinen. Hr. Nietzki meint, die starke Basicität des Diacetylphenosafranins lasse sich in keiner Weise mit der Imidformel in Einklang bringen. Noch auffallender als die Eigenschaften des Diacetylsafranins seien die des Acetylaposafranins. Die rothviolette Base bilde gelbe Salze, welche durch verdünnte Alkalicarbonate nicht zersetzt werden sollen. Mit diesen Thatsachen will Nietzki die Parachinontheorie aus den Angeln heben. Wie verhält es sich aber in Wirklichkeit damit? Ich habe mir Acetylaposafraninchlorhydrat, Diacetylphenosafranin sowie endlich Acetylrosindulin (letzteres hat Kehrmann beschrieben) verschafft und auf ihre Zersetzbarkeit mit verdünntem kohlensaurem Natron geprüft. Das gelbe salzsaure Acetylrosindulin wird durch Sodalösung sofort zersetzt, indem sich quantitativ die Base abscheidet und zwar

in violetrothen Flocken, welche nach einigem Stehen krystallinisch und broncefarben werden. Das Diacetylphenosafraninchlorhydrat ist nach Nietzki in allen Lösungsmitteln so schwer löslich, dass es nicht umkrystallisirbar war. Ich fand, dass es sich aus heissem Wasser ganz gut krystallisiren lässt und zwar unverändert. Ich kochte das Salz im Dampfstrom aus, filtrirte die braungelbe Brühe und erhielt beim Abkühlen schöne braune, in der Lösung lebhaft flimmernde Kryställchen. Es ist auch in kaltem Wasser etwas löslich, wird aber durch Spuren von Salzen, wie Kochsalz, sofort abgeschieden.

Das aus Wasser umkrystallisirte und bei 100° getrocknete Product gab einen Chlorgehalt von 8.4 pCt., während sich für $C_{22}H_{19}N_4O_2Cl$ an Cl 8.7 pCt. berechnen. Sodalösung zersetzt sofort das Salz, wie man an dem Farbenumschlag in Violet bemerkt.

Endlich das Acetylaposafraninchlorhydrat. Dasselbe soll durch verdünntes kohlensaures Alkali nicht zersetzt werden. Hr. Nietzki hat sich hier getäuscht, weil auch dieses Product ein gelbes Carbonat bildet, welches mit Wasser nicht sofort dissociirt.

Wird die gelbe salzsaure Lösung des Acetylaposafranins mit Natronlauge versetzt, so erhält man eine violetrothe Lösung der Base. Leitet man bis zur Sättigung des freien Alkalis Kohlendioxyd ein, so wird die Lösung gelb und enthält das Carbonat. Um dessen Dissociation festzustellen, machte ich mir eine Lösung von salzsaurem Aposafranin in 100 Th. Wasser. Setzt man dazu einprocentige Sodalösung, so sieht man übrigens sofort die Zersetzung durch Farbenumschlag. Da nun Nietzki offenbar auf verdünntes kohlensaures Alkali den Schwerpunkt legt, so arbeitete ich nunmehr in Lösungen von 1 Th. salzsaurem Aposafranin in 1000 Th. Wasser. Ich brachte diese Lösung in einen Scheidetrichter und setzte einige Tropfen einer Sodalösung (1 : 1000) hinzu. Hierbei bleibt allerdings die Lösung gelb. Schüttelt man aber mit Aether durch, so nimmt derselbe sofort die Base mit violetrother Farbe auf. Wiederholt man diesen Process, indem man frischen Aether nimmt und wieder etwas Sodalösung zusetzt, so gehen jetzt neue Mengen der Acetylbase in Lösung, bis alles im Aether ist. Salzsaures Acetylaposafranin wird also entgegen der Behauptung Nietzki's durch verdünntes Alkalicarbonat zersetzt. Ja selbst das Acetat des Acetylaposafranins dissociirt etwas, wovon man sich leicht überzeugen kann, wenn man die Lösung des salzsauren Salzes in Wasser mit Natriumacetat versetzt und mit Aether durchschüttelt. Dass aber das Acetylaposafranin mit seinen 3 Stickstoffatomen noch ein salzsaures Salz giebt, ist kein Wunder, zumal ja auch die Basicität des acetylirten Stickstoffs nicht ganz aufgehoben ist. (Man weiss ja, dass selbst Acetanilid noch Salzsäure addirt.) Fragt man sich nun nach den Ursachen, weshalb einige Salze der Safraninbasen, namentlich die Carbonate, im Gegensatz zum Acetyl-

rosindulin, sowie einigen Eurhodinen, nicht sofort dissociiren, so ist allerdings die Antwort nicht leicht. Sie liegt vermuthlich in der Additionsfähigkeit der Parachinongruppe, vielleicht auch darin, dass das Phenazinmolekül durch Anlagerung von Phenyl an ein Stickstoffatom mehr pyridinartig wird. Jedenfalls giebt die Azoniumtheorie hierüber keinen bessern Aufschluss. Ich war nämlich in der Lage, nicht weniger wie 4 Salze von sog. Azoniumbasen auf ihr Verhalten gegen Sodalösung zu prüfen, und zwar die Substanzen, welche durch Einwirkung von Benzil, β-Naphtochinon, sowie von Phenanthrenchinon[1]) auf *o*-Amidodiphenylamin entstehen, sowie das analoge Product aus β-Naphtochinon und *o*-Amidoditolylamin. Alle 4 salzsauren Salze werden mit verdünnter Sodalösung sofort zersetzt, indem sich fast quantitativ die betr. Basen abscheiden. Die Dissociation der Carbonate von Basen hängt eben ausser von der Basicität auch von andern Factoren, wie Wasserlöslichkeit der betr. Körper ab.

Zum Schluss fasse ich noch einmal die Gründe zusammen, welche zu Gunsten der Parachinonform der Safranine etc. sprechen: 1. Die Entstehung derselben aus den Indaminen; 2. die leichte Ueberführbarkeit in Anilide etc., welche an den Uebergang des *p*-Chinons in Chinonanilid erinnert; 3. Aposafranon enthält kein Hydroxyl; 4. Safanol enthält nur ein einziges Hydroxyl; 5. Aposafranon ist eine schwache Base; 6. in den Salzen des Aposafranins lässt sich keine freie Amidogruppe nachweisen; 7. eine Anhydrisirung im Sinne der Nietzki'schen Annahme zwischen Ammoniumhydroxyd und Amidogruppe in der Metastellung ist unwahrscheinlich.

340. Otto Fischer: Ueber Phenazinbildungen.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 11. Juli.)

Vor etwa 3 Jahren theilte ich gemeinschaftlich mit O. Heiler (diese Berichte **26**, 383) mit, dass *o*-Amidodiphenylamin (Phenyl-*o*-phenylendiamin) mit Bleioxyd in Phenazin übergeht.

Es schien Aussicht vorhanden, diese Synthese auch zur Darstellung von anderen Phenazinderivaten zu verwenden. In der That ist dies der Fall. So hat Hr. Albert Lewy im hiesigen Institut das bekannte, aus Brenzcatechin und *o*-Toluylendiamin zuerst gewonnene Toluphenazin vom Schmp. 117° (s. diese Berichte **19**, 726) aus *o*-Amidophenytolylamin synthetisirt. Diese Base wurde durch Reduction

[1]) Eine Probe dieses Salzes, welches unter dem Namen »Flavindulin« bekannt geworden ist, verdanke ich Hrn. C. Schraube.

des *o*-Nitrophenyltoluidins von Schöpff (diese Berichte **23**, 1842) mittels alkoholischem Schwefelammon unter Druck bei 120° gewonnen. Sie krystallisirt aus wenig Ligroïn in Tafeln, welche sich am Licht etwas rosa färben, und schmilzt bei 76—77°. Mit Eisenchlorid giebt sie eine purpurrothe Reaction.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{14}N_2$.

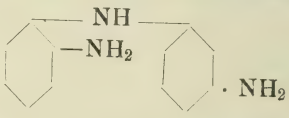
Procente: N 14.14.

Gef. » » 14.35.

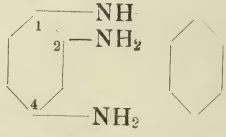
Dieses *o*-Amidophenyl-*p*-tolylamin ist ziemlich beständig gegen Bleioxyd. Um dasselbe in das Azin überzuführen, genügt es nicht, es mit Bleioxyd aus einer Retorte zu destilliren, da hierbei der grösste Theil des Amins unverändert übergeht. Man destillirt daher zweckmässig über eine zu schwacher Rothgluth erhitzte, etwa 10 cm lange Schicht von Bleioxyd. Das übergehende halbfeste, gelbgefärbte Destillat wurde mit Wasserdampf behandelt, wobei das Toluphenazin in feinen gelben Nadeln gewonnen wird. Durch Schmelzpunkt sowie die charakteristische Reaction mit conc. Schwefelsäure wurde es mit dem *p*-Toluphenazin identificirt.

p-Amidophenazin.

Dieses vor längerer Zeit von E. Hepp und mir gewonnene schöne Product haben neuerdings R. Nietzki und Bauer[1]) durch Oxydation des Diamidodiphenylamins von folgender Constitution



erhalten, während es den Genannten nicht gelang, dieses Amidophenazin aus Diamidodiphenylamin zu gewinnen, welches beide Amidogruppen in demselben Benzolkerne enthält. Dieses Diamidodiphenylamin besitzt, der Synthese gemäss, die Constitution

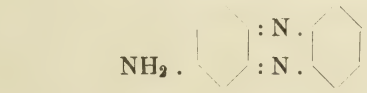


Diese Thatsache schien Nietzki so auffallend, dass er am Schluss der betr. Abhandlung den Satz aufstellte: »Azinbildung tritt ein, wenn in beiden Kernen je eine Para- und eine Orthostelle besetzt ist etc. Ist der eine Kern frei oder nur in meta substituirt, wie beim Diamidodiphenylamin (aus 1. 2. 4. Bromdinitrobenzol und Anilin erhalten, also von der Constitution 1. 2. 4. s. oben), so findet weder Indamin- noch Azinbildung statt.« Dies trifft jedoch nicht zu, wenn man das von

[1]) Diese Berichte **28**, 2979.

Heiler und mir angegebene Oxydationsverfahren benutzt. Nach diesem Verfahren lässt sich das 1. 2. 4. Diamidodiphenylamin so schön zum Amidophenazin oxydiren, dass Hr. E. Besthorn, der mir diese Bildungsweise mittheilte, der Ansicht ist, sie eigne sich sogar zu einem Vorlesungsversuch. Mein Freund E. Besthorn hat sich schon vor längerer Zeit mit dem Reductionsproduct des C. Clemm'schen Dinitrodiphenylamins beschäftigt. Dasselbe wurde mit 10 Theilen Bleioxyd innig gemischt und über freier Flamme erhitzt. Es gewährt allerdings einen schönen Anblick, wenn man die dabei auftretenden feurigrothen Dämpfe in einen geräumigen Kolben treten lässt. Das aus verdünntem Alkohol umkrystallisirte Sublimat wurde durch Vergleich mit dem aus Diamidophenazin entstehenden Monamin identificirt. Der Schmelzpunkt des aus verdünntem Alkohol mehrere Male umkrystallisirten Amidophenazins lag bei beiden Präparaten gleich, und zwar bei 274°, also etwas höher als früher von E. Hepp und mir angegeben (265°).

Sym. *p*-Amidomethoxyphenazin.



Dieses schöne Product wurde auf analogem Wege aus Dinitro-*p*-methoxydiphenylamin dargestellt. Die betreffenden Versuche hat auf meine Veranlassung Hr. W. Reess ausgeführt. Kocht man 1 Mol. Bromdinitrobenzol mit 2 Mol. *p*-Anisidin bei Gegenwart von Alkohol etwa $1\frac{1}{2}-2$ Stunden, so scheidet die dunkelrothe Lösung bereits während des Kochens den Dinitrokörper in prachtvollen scharlachrothen Krystallen ab. Derselbe ist schwerlöslich in Alkohol, leichter in Benzol und wird zweckmässig aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol umkrystallisirt, wobei grosse spiessige Krystalle vom Schmp. 141° gewonnen werden.

Der Nitrokörper wurde mit Zinn und Salzsäure bei Gegenwart von etwas Alkohol gekocht. Bei Portionen von 10 g dauert der Reductionsprocess etwa 15 Minuten. Nach dem Erkalten scheidet sich das Zinndoppelsalz in farblosen krystallinischen Aggregaten ab. Dasselbe wurde mit conc. Natronlauge zersetzt und die Base wiederholt mit Aether oder besser noch heiss mit Benzol ausgeschüttelt. Die Auszüge wurden auf gepulvertes Aetzkali gegossen und die Lösung klar absitzen lassen. Man erhält nach geeigneter Concentration der Lösungen das Diamidoproduct in farblosen Tafeln, die sich meist zu concentrischen Aggregaten zusammenfügen. An der Luft färbt sich die Base in feuchtem Zustande leicht etwas violet. Sie ist beträchtlich löslich in Wasser, leicht in Alkohol, schwerer in Benzol und Aether,

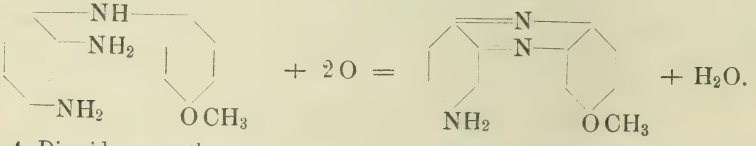
fast unlöslich in Ligroïn und schmilzt bei 118—120°. Ihre salzsaure Lösung giebt mit Eisenchlorid eine schöne rothe Färbung.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{15}N_3O$.

Procente: C 68.1, H 6.1, N 18.3.

Gef. » » 68.07, » 6.3, » 18.2.

Zur Ueberführung in das sym. *p*-Amidomethoxyphenazin wurde die Base mit 10 Theilen Bleioxyd gemischt und in kleinen Portionen (je ½ g Base enthaltend) aus Reagensröhrchen über freier Flamme erhitzt. Die schönen rothen Dämpfe condensiren sich in der Vorlage rasch zu rothgelben Nädelchen. Der Körper lässt sich aus heissem Wasser, sowie aus verdünntem Alkohol in schönen röthlichgelben Nadeln vom Schmp. 216—217° gewinnen. Er bildet orangerothe Salze.



2.4-Diamido-*p*-methoxydiphenylamin

symm. Amidomethoxyphenazin.

Demgemäss dürfte diese Substanz der Methyläther des von R. Nietzki und Simon (diese Berichte **28**, 2975) erhaltenen Amidooxyphenazins (Schmp. 268°) sein.

---

341. C. Graebe und F. Ullmann: Ueber Bildung von Biphenylenoxyd aus Phenyläther.

(Eingegangen am 11. Juli.)

Anschliessend an die Synthesen des Flurenons aus *o*-Aminobenzophenon und des Carbazols aus *o*-Aminodiphenylamin haben wir das Biphenylenoxyd in anologer Weise erhalten. Als Ausgangsmaterial diente der bisher nicht bekannte und in der folgenden Arbeit beschriebene *o*-Aminophenyläther. Das Chlorhydrat desselben, in wässriger Lösung diazotirt, liefert eine beim Kochen mit Wasser sich nur sehr langsam zersetzende Diazoverbindung. Selbst nach zehnstündigem Kochen war nur wenig einer harzigen Substanz ausgeschieden und enthielt die Lösung noch unveränderte Diazoverbindung; sie lieferte mit β-Naphtol noch einen Azofarbstoff. Es wurde daher die Lösung der Diazoverbindung zu einer bis zum beginnenden Sieden erhitzten 50procentigen Schwefelsäure zutropfen gelassen; sofort trat heftige

Stickstoffentwicklung ein. Die Flüssigkeit wurde dann der Destillation unterworfen. Mit den Wasserdämpfen ging ein Körper über, der sich zuerst als Oel condensirte und dann sofort fest wurde und den charakteristischen Geruch des Biphenylenoxyds besass.

Aus verdünntem Alkohol wurden Krystallschuppen erhalten, welche bei 80—81° schmelzen, bei 287—288° destilliren und ein Pikrat liefern, dessen Schmelzpunkt bei 94—95° liegt. In Alkalien und Säuren ist die Verbindung nicht löslich. Die Diazoverbindung des *o*-Aminophenyläthers ist also in Biphenylenoxyd übergegangen. Die Ausbeute betrug etwa 30 pCt. Auch die oben erwähnte harzige Substanz, welche beim Kochen der wässrigen Lösung in geringer Menge entstanden war, bestand wesentlich aus Biphenylenoxyd.

$$C_6H_5 . O . C_6H_4 . N_2Cl = C_6H_4\overset{O}{\diagdown\diagup}C_6H_4 + N_2 + ClH.$$

Das Auftreten eines *o*-Oxydiphenyläthers hatten wir bei diesen Versuchen nicht beobachtet.

Da in der früheren Arbeit des Einen von uns über pyrogene Biphenylbildung innerhalb des Moleküls die Entstehung von Biphenylenoxyd aus Phenyläther nicht nachgewiesen war, so haben wir, um diese pyrogenen Synthesen zu vervollständigen, das Verhalten des Phenyläthers beim Durchleiten durch eine schwach rothglühende Röhre studirt. Die Glasröhre wurde etwas stärker erhitzt, wie es bei Elementaranalysen üblich ist. Es trat nur wenig freier Wasserstoff auf. Das Product wurde fractionirt; es destillirte zuerst Benzol, dann Phenol und hierauf von 260—280° ein Gemenge von unverändertem Phenyläther und Biphenylenoxyd. Da dasselbe nicht erstarrte, wurde es mit dem gleichen Gewicht Pikrinsäure in Alkohol gelöst und die beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle mit Ammoniak zerlegt. Es wurde so reines Biphenylenoxyd vom Schmelzpunkt 80—81° erhalten; das Pikrat schmolz bei 94°.

Wie bei den pyrogenen Synthesen des Phenanthrens, Fluorens und Carbazols erfolgt also die Condensation unter gleichzeitigem Zerfallen eines Theils der ursprünglichen Substanz.

$$2\,\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!>O = \begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\!>O + C_6H_5 . OH + C_6H_6.$$

342. F. Ullmann: Ueber *o*-Halogennitrobenzole und *o*-Aminophenyläther.

(Eingegangen am 11. Juli.)

Um die in der vorhergehenden Arbeit mitgetheilte Synthese des Biphenylenoxyds ausführen zu können, war es nöthig, den *o*-Aminophenyläther darzustellen, und erschien es zweckmässig, vom *o*-Nitrochlorbenzol oder *o*-Nitrobrombenzol auszugehen:

$$C_6H_4{<}^{Br}_{NO_2} \longrightarrow C_6H_4{<}^{OC_6H_5}_{NO_2} \longrightarrow C_6H_4{<}^{OC_6H_5}_{NH_2}.$$

Ich habe daher diese Reactionen, sowie auch die Darstellung der *o*-Halogenderivate des Nitrobenzols näher studirt. Beim Nitriren von Chlor- und Brombenzol entsteht bekanntlich immer das Paraderivat als Hauptproduct; es ist daher vortheilhafter, diese Verbindungen mit Hülfe der Sandmeyer'schen Reaction aus *o*-Nitroanilin darzustellen.

Meine Versuche waren schon abgeschlossen, als die Mittheilung von Häussermann und Teichmann[1]) über Gewinnung von *o*-Chlornitrobenzol aus *o*-Nitroanilin und über *o*-Nitrophenyläther erschien.

Darstellung von *o*-Nitrochlorbenzol.

Zur Darstellung dieses Körpers aus *o*-Nitroanilin wandte ich zuerst die von Sandmeyer angegebene Methode an; Zersetzung der Diazoverbindung in der Wärme durch eine Lösung von Kupferchlorür; die Ausbeute überstieg jedoch nie 50 pCt. der theoretisch berechneten Menge. Die Erdmann'sche[2]) Modification lieferte keine bemerkenswerth bessere Ausbeute; dagegen wurde nach dem Verfahren von Gattermann eine Ausbeute von 60 pCt. erhalten.

Die bei der Sandmeyer'schen Reaction angewandte Kupferchlorürlösung hatte ich mittels »Kupferbronce« dargestellt; die Bildung von Kupferchlorür erfolgt hierbei überraschend schnell. Löst man Kupferchlorid in siedendem Wasser auf und trägt in die kochende Flüssigkeit allmählich die theoretische Menge Kupferbronce ein, so tritt schon nach 1—2 Minuten vollständige Entfärbung unter Ausscheidung von Kupferchlorür ein, während man bei Anwendung von Kupferspähnen längere Zeit erhitzen muss.

Diese leichte Reactionsfähigkeit der Kupferbronce veranlasste mich nun, zu untersuchen, ob es nicht möglich wäre, die nach der Gattermann'schen Methode etwas umständlich darzustellende Kupferpaste durch die auf mechanischem Wege erhaltene Kupferbronce[3]) zu ersetzen.

---

[1]) Diese Berichte 27, 1446. [2]) Ann. d. Chem. 272, 141.

[3]) Unter »Kupferbronce« versteht man das im Handel vorkommende, ausserordentlich fein vertheilte, reine Kupfer. Dasselbe wird in der Technik in grossem Maassstabe auf mechanischem Wege hergestellt. Vor dem Ge-

Die angestellten Versuche beweisen, dass letztere, ebenso gut wie das auf chemischem Wege erhaltene, fein vertheilte Kupfer reagirt, und kann man sich daher die Darstellung der Gattermann'schen Kupferpaste ersparen.

Die sogenannte Kupferbronce ist fast völlig oxydfrei und enthält nur minimale Spuren von Kupferacetat, sie lässt sich unbegrenzte Zeit aufbewahren und hat schliesslich noch den Vortheil, dass bedeutend geringere Mengen zur Ausführung der Reaction nothwendig sind.

30 g *o*-Nitroanilin werden in 150 ccm roher Salzsäure gelöst und die Lösung auf 200 g Eis, unter stetigem Umrühren, gegossen. Es scheidet sich sofort ein dicker Brei des salzsauren *o*-Nitroanilins aus, und die Temperatur der Flüssigkeit sinkt auf minus 8—10°. Durch eine Hahnpipette lässt man nun 15 g Natriumnitrit, gelöst in 50 ccm Wasser, hinzufliessen, indem man die Pipette als Rührer benutzt. Nach einiger Zeit ist eine völlig klare Diazolösung entstanden. In einen $1^1/_2$ L.-Ballon giebt man 15 g der entfetteten Kuperbronce und benetzt sie mit etwas Salzsäure. Giebt man nun die Diazoflüssigkeit in ziemlich raschem Tempo unter stetigem Umschütteln hinzu, so findet unter heftigem Aufschäumen Bildung von *o*-Nitrochlorbenzol statt. Man lässt nun einige Zeit stehen und treibt dann das Reactionsproduct mit Wasserdampf über. Das zuerst ölige *o*-Nitrochlorbenzol erstarrt bald und wird, um es von Spuren von *o*-Nitrophenol zu befreien, in Aether gelöst und mit Natronlauge und dann mit Salzsäure gewaschen. Das so erhaltene *o*-Nitrochlorbenzol ist vollständig rein, schmilzt bei 32° und siedet bei 241.5° (corr.) unter 728 mm Barometerstand. Nach Beilstein und Kurbatow[1]) liegt der Siedepunkt bei 243°.

30 g Nitroanilin geben 22—23 g *o*-Nitrochlorbenzol, das ist ca. 65 pCt. der theoretischen Menge.

---

brauche ist es zweckmässig, die Bronce mit Ligroïn oder Aether zu waschen, um sie von einer Spur Oel, das von der Darstellung herrührt, zu befreien. Je nach seiner Feinheit reagirt sie mehr oder weniger leicht. So erhielt ich z. B. mit einer ziemlich groben Sorte aus 36 g *o*-Toluidin 20 g *o*-Chlorbenzol, mit sehr feiner Bronce dagegen 25—27 g, das ist ebensoviel wie Gattermann und Erdmann angeben. 30 g Anilin gaben ca. 26—27 g Chlorbenzol. Ich werde nächstens im Zusammenhang die Ausbeuten mittheilen, die ich bei Anwendung der Kupferbronce erhielt. Fein vertheiltes Aluminium und Zinn reagiren fast garnicht mit Diazoverbindungen. Die zu meinen Versuchen angewandte feinste Kupferbronce stammt von der Firma Bernh. Ullmann & Cie. in Fürth und trägt den Namen Naturkupfer C.

[1]) Ann. d. Chem. 182, 107.

Darstellung von *o*-Nitrobrombenzol.

30 g *o*-Nitroanilin wurden in 45 g conc. Schwefelsäure gelöst, auf 250 g Eis gegossen und in oben angegebener Weise mit 15 g Natriumnitrit diazotirt. Die entstandene klare Flüssigkeit lässt man langsam zu einer 40° warmen Kupferbromürlösung fliessen. Letztere wurde erhalten durch Auflösen von 27 g Kupfervitriol in 200 g Wasser, Hinzugabe von 75 g Natriumbromid und 6.8 g Kupferbronce; nach kurzem Kochen ist die Lösung vollständig entfärbt.

Aus der Reactionsflüssigkeit äthert man das *o*-Nitrobrombenzol aus, reinigt die ätherische Lösung mit Natronlauge und Salzsäure und destillirt den nach dem Verdampfen des Aethers bleibenden Rückstand. Das so erhaltene *o*-Nitrobrombenzol schmilzt bei 41.5° und siedet bei 260° (734 mm Barometerstand).

30 g *o*-Nitroanilin gaben 30—31 g reines *o*-Nitrobrombenzol, also 68—70 pCt. der Theorie.

Darstellung von *o*-Nitrojodbenzol.

Aus 30 g *o*-Nitroanilin, 45 g conc. Schwefelsäure, 250 g Eis und 15 g Natriumnitrit wurde genau so wie beim *o*-Nitrobrombenzol die Diazoflüssigkeit dargestellt und diese durch Eintröpfeln in eine 40° warme Lösung von 60 g Jodkalium, gelöst in 190 g Wasser, zersetzt. Das *o*-Nitrojodbenzol scheidet sich beim Erkalten der Flüssigkeit als fester brauner Krystallkuchen ab, der analog wie das *o*-Nitrobrombenzol gereinigt wird. Der nicht bekannte Siedepunkt liegt bei 729 mm Druck bei 288—289°; es tritt beim Destilliren schwache Bräunung ein. Sein Schmelzpunkt liegt bei 49.5°. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

30 g *o*-Nitroanilin geben 51 g *o*-Nitrojodbenzol, anstatt 53 g, wie es die Theorie verlangt.

Darstellung des *o*-Nitrophenyläthers.

Dieser Körper war vor kurzer Zeit von Häussermann und Teichmann[1]) durch Einwirkung von *o*-Nitrochlorbenzol auf Kaliumphenolat erhalten worden. Handelt es sich um die Darstellung von kleinen Quantitäten, so wendet man am besten Nitrobrombenzol und metallisches Kalium an. 2 g Kalium werden in 20 g Phenol gelöst, dann 10 g *o*-Nitrobrombenzol hinzugefügt und während 4 Stunden zum Sieden erhitzt. Das erhaltene Product wird in Aether gelöst, vom Natriumbromid abfiltrirt, mit Natronlauge geschüttelt. Die ätherische Lösung liefert nach dem Verdunsten den *o*-Nitrophenyläther. Zur Reinigung kann man ihn im Vacuum destilliren. Bei 60 mm Druck siedet derselbe constant bei 235°; nach Häussermann

[1]) Diese Berichte 27, 1448.

Lucchesiana
V. 2, 9 -T. 4
J. 1696

und Teichmann für 50 mm Druck bei 205°. Die übrigen Eigenschaften fand ich übereinstimmend mit den von den obigen Chemikern beschriebenen.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_9NO_3$.

Proc.: N 6.51.

Gef. » » 6.65.

Die Ausbeute an Aether ist quantitativ. Bei Einwirkung von Natriumphenolat auf *o*-Chlornitrobenzol bilden sich viele harzige Producte, die die Ausbeute herabdrücken.

Darstellung des *o*-Aminophenyläthers.

Dieser Körper, der von obigen Chemikern nicht durch Reduction des Nitroproductes erhalten werden konnte, bildet sich leicht nach folgender Methode. 10 g *o*-Nitrophenyläther (undestillirt) werden in 40 ccm Alkohol gelöst und zu einer warmen Lösung von 31 g Zinnsalz in 100 ccm conc. Salzsäure langsam hinzugefügt. Man kocht kurze Zeit am Rückflusskühler, bis aller Aether in Lösung gegangen und vertreibt dann den Alkohol durch Abdampfen. Beim Erkalten krystallisirt das Zinndoppelsalz in etwas gefärbten Nadeln aus. Durch Concentration der Mutterlauge gewinnt man noch etwas desselben. Man löst dieses nun in Wasser auf, entzinnt die Lösung mit Schwefelwasserstoff und dampft das Filtrat in einem Strome dieses Gases auf ein kleines Volumen ein. Da das rohe Chlorhydrat sich hierbei als ölige Masse abscheidet, so setzt man durch Natronlauge die Base in Freiheit und nimmt dieselbe in Aether auf. Zur Reinigung wird dieselbe destillirt; sie siedet bei 307—308° unzersetzt (728 mm Barometerstand). Das Destillat wird nach einiger Zeit fest und schmilzt dann bei 42.5—43°. Der *o*-Aminophenyläther ist fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln. Am besten lässt er sich aus niedrigsiedendem Ligroïn umkrystallisiren.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{10}NO$.

Procente: N 7.56.

Gef. » » 7.71.

Das Chlorhydrat schmilzt bei 151.5°, ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und krystallisirt in grossen Nadeln, die sich allmählich dunkel färben.

o-Nitrobrombenzol reagirt ebenfalls mit Benzolsulfinsäure und mit Phenylmercaptan, und ich bin damit beschäftigt, die entstandenen Condensationsproducte zu reduciren und die gebildeten Amidokörper in Diphenylensulfid, resp. Diphenylensulfon überzuführen.

Genf, Universitätslaboratorium.

343. E. Schulze: Ueber die Verbreitung des Glutamins in den Pflanzen.

(Eingegangen am 11. Juli.)

Das Glutamin = $C_5H_{10}N_2O_3$ wurde von E. Bosshard und mir[1]) im Jahre 1883 aus Rübensaft, bald darauf auch aus den Keimpflanzen des Kürbis (Cucurbita pepo)[2]) isolirt und auf seine Eigenschaften untersucht. Später ist es in meinem Laboratorium durch A. von Planta[3]) in den Knollen von Stachys tuberifera und durch S. Frankfurt[4]) in den Keimpflanzen von Helianthus annuus nachgewiesen worden.

Da das Asparagin in den Pflanzen in sehr grosser Verbreitung vorkommt, so durfte man vermuthen, dass auch sein nächstes Homologes, das Glutamin, in den Pflanzen sehr verbreitet sei. Die Richtigkeit dieser Vermuthung ist durch die in den letzten Jahren in meinem Laboratorium ausgeführten Untersuchungen bewiesen worden; wir haben aus einer beträchtlichen Anzahl von Pflanzen Glutamin darstellen können. Wir bedienten uns dazu der von E. Bosshard und mir (loc. cit.) beschriebenen Methode, welche darin besteht, dass man aus dem zuvor durch Versetzen mit Bleiessig gereinigten Pflanzensaft oder -Extract das genannte Amid durch Mercurinitrat ausfällt, den Niederschlag in Wasser vertheilt und mittels Schwefelwasserstoff zersetzt, die durch Filtration vom Schwefelquecksilber getrennte Flüssigkeit mit Ammoniak neutralisirt und bei gelinder Wärme (50—60°C) zur Krystallisation verdunstet. In vielen Fällen krystallisirte aus dieser Flüssigkeit nur Glutamin; manche Objecte lieferten aber neben diesem Amid noch Krystalle von Asparagin, Tyrosin oder Argininnitrat. Ueber die zur Trennung des Glutamins von diesen anderen Stickstoffverbindungen angewendeten Verfahren ist Folgendes anzugeben: Das Tyrosin lässt sich wegen seiner Schwerlöslichkeit in Wasser leicht vom Glutamin trennen; behandelt man ein Gemenge von Glutamin und Tyrosin mit einer zur Lösung des ersteren eben genügenden Quantität kalten Wassers, so bleibt das Tyrosin fast vollständig zurück. Das Arginin ist im Gegensatz zum Glutamin fällbar durch Phosphorwolframsäure und lässt sich daher mit Hülfe dieses Fällungsmittels leicht vom Glutamin trennen. Glutamin und Asparagin lassen sich trennen, weil das letztere in derben Krystallen, das Glutamin dagegen in sehr feinen Nadeln krystallisirt und weil diese Nadeln sich leichter in Wasser lösen als die Asparaginkrystalle. Behandelt man ein Gemenge der beiden Amide mit Wasser, so geht das Glutamin rascher in Lösung

[1]) Diese Berichte **16**, 312; Landwirthsch. Versuchsstationen **29**, 295.
[2]) Journ. prakt. Chem. [2] **32**, 433. [3]) Diese Berichte **23**, 1699.
[4]) Landwirthsch. Versuchsstationen **43**, 168.

als das Asparagin. Lässt man die vom Rückstand abgegossene Lösung verdunsten, so erhält man ein Gemenge von Glutamin mit wenig Asparagin, aus welchem man mittels der Mutterlauge oder mittels Weingeist Glutamin abschlemmen kann; durch Umkrystallisiren aus Wasser lässt sich dasselbe dann reinigen.

Das in solcher Weise isolirte Glutamin ist leicht von anderen Stickstoffverbindungen zu unterscheiden. Es wird durch Erhitzen mit sehr verdünnter Alkalilauge oder sehr verdünnten Mineralsäuren unter Ammoniakabspaltung rasch zersetzt; sättigt man seine wässrige Lösung in der Wärme mit Kupferhydroxyd, so erhält man eine lasurblaue Flüssigkeit, aus der beim Erkalten eine krystallinische Kupferverbindung sich ausscheidet. Das gleiche Verhalten zeigt das Asparagin; die körnigen Krystalle des letzteren sind aber mit den feinen Nadeln, in denen das Glutamin krystallisirt, kaum zu verwechseln. Zur Unterscheidung kann auch noch der Umstand dienen, dass die Krystalle des Glutamins wasserfrei sind, während das Asparagin mit 12 pCt. Krystallwasser krystallisirt. Zur Identificirung des Glutamins kann man aus ihm ferner sein charakteristisches Spaltungsproduct, die Glutaminsäure, darstellen.

Für die Analyse eignet sich die leicht rein darzustellende Kupferverbindung des Glutamins, welche oben schon erwähnt worden ist; sie enthält 17.9 pCt. Kupfer und 15.9 pCt. Stickstoff.

Im Folgenden stelle ich die Objecte zusammen, aus denen wir bis jetzt Glutamin isolirt haben[1]):

1. Keimpflanzen von Cucurbita pepo, Helianthus annuus, Ricinus communis, Brassica Napus var. annua, Sinapis alba, Raphanus sativus var. radicula, Lepidium sativum und Picea excelsa.

2. Wurzeln von Beta vulgaris (Runkel- und Zuckerrübe), Daucus Carota, Raphanus sativus var. rapiferus und Apium graveolens.

3. Knollen von Stachys tuberifera, Brassica oleracea var. gongylodes (Kohlrabi) und Brassica Napus var. napobrassica (Steckrübe oder Erdkohlrabi)[2]).

4. Junge grüne Pflanzen von Saponaria officinalis, Pteris aquilina, Aspidium filix mas und Asplenium filix femina.

---

[1]) Eine ausführlichere Publication, in welcher alle Details der Untersuchung mitgetheilt werden, wird in den Landwirthschaftl. Versuchsstationen erscheinen.

[2]) In meiner Mittheilung über das Vorkommen von Arginin in den Wurzeln und Knollen einiger Pflanzen (diese Berichte 29, 352) ist als der botanische Name der Steckrübe statt des obigen irrthümlicherweise »Brassica rapa var. rapifera« angegeben worden, was ich hiermit corrigiren will.

5. Blätter von Beta vulgaris und Brassica oleracea var. gongylodes[1]).

In den Keimpflanzen von Picea excelsa und in den Knollen von Brassica Napus var. napobrassica war das Glutamin von beträchtlichen Quantitäten von Arginin begleitet. Diese Base wurde aus den Extracten durch Ausfällung mittels Phosphorwolframsäure entfernt; die Filtrate dienten dann zur Gewinnung des Glutamins.

Man darf wohl annehmen, dass das Glutamin in den Pflanzen den gleichen Ursprung hat und eine ähnliche Rolle spielt wie das Asparagin und dass demgemäss die beiden Amide sich in gewisser Hinsicht vertreten können; dieser Annahme entspricht die Thatsache, dass in einigen von den oben genannten Objecten bald Glutamin, bald Asparagin gefunden wurde, so z. B. in den Keimpflanzen von Cucurbita pepo und von Picea excelsa.

In ganzen Pflanzenfamilien scheint das Asparagin meistens durch Glutamin ersetzt zu sein, so z. B. in den Cruciferen; in 7 Pflanzenarten, die zu dieser Familie gehören, fanden wir Glutamin. Das Gleiche gilt vermuthlich für die Caryophyllaceen und für die Farrnkräuter (Filices). In denselben wurde weder von Borodin noch von Palladin[2]) Asparagin gefunden; dagegen fanden wir Glutamin in einer zu den Caryophyllaceen gehörenden Pflanze, nämlich in Saponaria officinalis, und in drei Farrnkräutern (Pteris, Aspidium und Asplenium).

Zürich. Agriculturchemisches Laboratorium des Polytechnicums.

---

344. Angelo Angeli: Ueber die Einwirkung des Hydroxylamins auf Nitrobenzol.

(Eingegangen am 13. Juli.)

Vor Kurzem habe ich gezeigt, dass durch Einwirkung von Aethylnitrat auf Hydroxylamin in Gegenwart von Natriumalkoholat das Binatriumsalz einer Säure entsteht, der mit grosser Wahrscheinlichkeit die Formel $H_2N_2O_3$ zukommt.

Dabei ist anzunehmen, wofür auch die befriedigende Ausbeute des Reactionsproducts spricht, dass der Vorgang im Sinne folgender Gleichung:

$$NO_2 . O . C_2H_5 + NH_2 . OH = H_2N_2O_3 + C_2H_5 . OH$$

statthabe und somit der Bildung der Hydroxamsäure vergleichbar sei.

---

[1]) Ueber das Vorkommen von Glutamin in grünen Pflanzentheilen habe ich in der Zeitschr. f. physiol. Chem. 20, 327, schon eine Mittheilung gemacht. Die betreffenden Objecte wurden vor der Untersuchung meistens einige Tage in einem dunklen Raume belassen, um sie reicher an Eiweisszersetzungsproducten zu machen.

[2]) Nach einer mündlichen Mittheilung, die ich Hrn. W. Palladin verdanke.

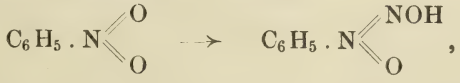
Zur weiteren Vertiefung der Reaction und besonders um zu erforschen, ob sich die Nitrogruppe auch direct an derselben betheiligen könne, habe ich das Verhalten einiger Nitrokörper gegen Hydroxylamin in Gegenwart von Natriumalkoholat zu studiren begonnen. Als erstes Ergebniss meiner Versuche möchte ich hier das Verhalten des Nitrobenzols kurz anführen.

Wenn man zu einer alkoholischen Lösung von Hydroxylamin in Gegenwart eines geringen Ueberschusses an Natriumalkoholat die berechnete Menge Nitrobenzol, unter Abkühlung mit Leitungswasser, zufügt, färbt sich die Flüssigkeit gelbbraun und nach einigen Stunden fängt die Abscheidung eines in glänzenden Schüppchen krystallisirenden Körpers an, welcher nach 24 Stunden das Ganze breiartig erstarren macht.

Die so erhaltene, mit Alkohol und Aether gewaschene salzartige Verbindung hat eine lichtgelbe Farbe und ist leicht in Wasser mit der gleichen Farbe löslich. Durch Ansäuern der wässrigen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, bis Tropäolinpapier sich eben färbt, scheidet sich in weissen Nadeln eine Substanz aus, die nach dem Trocknen gegen 59° schmilzt. Sie hat die Zusammensetzung und alle Eigenschaften des von E. Bamberger[1]) aus Phenylhydroxylamin durch Einwirkung von salpetriger Säure erhaltenen Nitrosophenylhydroxylamins:

$$C_6H_5 . N(NO) . OH.$$

Letztere Reaction lässt über die Constitution dieser interessanten Verbindung keinen Zweifel übrig, hingegen ist es nicht so leicht ersichtlich, wie durch den von mir gefundenen Vorgang der gleiche Körper entstehen könne. Wenn man von einer secundären Bildungsweise, die wenig wahrscheinlich ist, absieht, könnte man annehmen, dass ein Sauerstoffatom der Nitrogruppe auf das Hydroxylamin wie der Ketonsauerstoff, gemäss der Gleichung



einwirke.

Durch Verschiebung des Oximwasserstoffs könnte dann das Phenylnitrosohydroxylamin entstehen:

welches vielleicht als tautomere Verbindung aufgefasst werden kann.

Die ausführliche Beschreibung dieser Versuche folgt in der Gazzetta Chimica Italiana.

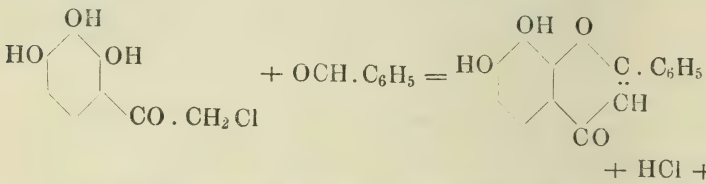
Bologna, Juni 1896.

[1]) Diese Berichte **27**, 1553.

345. L. Kesselkaul und St. v. Kostanecki: Zur Einwirkung des Benzaldehyds auf Chloracetopyrogallol.

(Eingegangen am 11. Juli.)

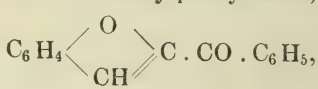
Vor Kurzem haben Friedländer und Rüdt[1]) eine Arbeit unter dem Titel: »Die Darstellung von Flavonderivaten« veröffentlicht, in der sie einen Körper von der Formel $C_{15}H_{10}O_4$ als das 3, 4-Dioxyflavon beschrieben haben, das durch die Einwirkung von Benzaldehyd auf Chloracetopyrogallol nach folgender Gleichung entstanden sein soll:



$$+ OCH.C_6H_5 = \quad + HCl + H_2O.$$

Diese Mittheilung hat uns aus folgendem Grunde in hohem Grade überrascht:

Kostanecki und Tambor[2]) haben aus dem Acetyl-2-Oxybenzalacetophenondibromid, $C_6H{<}^{OCOCH_3}_{CHBr.CHBr.CO.C_6H_5}$, nicht das Flavon, sondern das α-Cumarylphenylketon,



erhalten und darauf aufmerksam gemacht, dass solche *o*-hydroxylirte Verbindungen, welche am zweiten Kohlenstoffatom der Seitenkette Halogene enthalten, zur Bildung sauerstoffhaltiger fünfgliedriger Ringe sehr geneigt sind. Sollten nun die Herren Friedländer und Rüdt bei dem von ihnen angestellten Versuche die leichte Schliessung des fünfgliedrigen Ringes vermieden und die Synthese eines sechsgliedrigen (γ-Pyron)-Ringes bewerkstelligt haben?

Theoretisch erschien das nicht unmöglich. Durch die Einwirkung des Benzaldehyds auf das Chloracetopyrogallol konnte z. B. im ersten Stadium der Reaction das ungesättigte Keton, $C_6H_2(OH)_3.CO.CCl:CH.C_6H_5$, entstehen und nun konnte das Halogen nicht mit dem Wasserstoffatom des Hydroxyls, sondern mit demjenigen der benachbarten Methingruppe als Salzsäure ausgetreten sein:

$$C_6H_2(OH)_3.CO.CCl:CH.C_6H_5 = C_6H_2(OH)_3.CO.C\vdots C.C_6H_5 + HCl.$$

Die entstandene Verbindung hätte alsdann unter Auflösung der dreifachen Bindung Wasser addiren, dieses aber unter Bildung des sechsgliedrigen Ringes wiederum abspalten können, gerade so, wie

[1]) Diese Berichte 29, 878. [2]) Diese Berichte 29, 237.

Kostanecki und Tambor es bei der Synthese des Flavons geplant haben.

Die Erkenntniss des wahren Vorgangs bei dieser Reaction war aber für uns von grossem Interesse, da auch uns die Untersuchung der im Ketonreste hydroxylirten *o*-Oxybenzalacetophenone nahe lag, nachdem wir das im Aldehydreste hydroxylirte 2-Oxybenzalacetophenon auf seine Fähigkeit zur Ringbildung näher geprüft hatten. Das 2-Oxybenzalacetophenondibromid, $C_6H_4<^{OH}_{CHBr.CHBr.CO.C_6H_5}$, lieferte uns nämlich unter Schliessung des fünfgliedrigen Ringes das α-Cumarylphenylketon; es blieb aber zu untersuchen, wie sich das isomere 2'-Oxybenzalacetophenondibromid,

$$C_6H_4<^{OH}_{CO\,.\,CHBr\,.\,CHBr\,.\,C_6H_5},$$

bei der analogen Behandlung verhält, ob hier ebenfalls das am zweiten Kohlenstoffatom der kohlenstoffhaltigen Seitenkette stehende Halogenatom in Reaction tritt, oder ob das am dritten Kohlenstoffatom befindliche Bromatom mit dem Wasserstoffatom des Hydroxyls als Bromwasserstoffsäure austritt. Wir haben uns Mühe gegeben, das am leichtesten zugängliche *o*-hydroxylirte Acetophenon, das Resacetophenon, bei Gegenwart von verdünnter Natronlauge mit Benzaldehyd zu dem entsprechenden ungesättigten Keton zu condensiren, jedoch sowohl bei dem Resacetophenon selbst, wie auch bei seinem Monoäthyläther ohne das gewünschte Resultat. Hingegen lässt sich der Resacetophenondiäthyläther mit Benzaldehyd sehr leicht paaren.

2'4'-Diäthoxybenzalacetophenon,

$$C_6H_3(OC_2H_5)_2\,.\,CO\,.\,CH:CH\,.\,C_6H_5.$$

Zu seiner Darstellung verfährt man genau so wie es Kostanecki und Rossbach[1]) bei der Darstellung des Benzalacetophenons angegeben haben. Es bildet beim Umkrystallisiren aus Alkohol schwach gelbe, lange, breite Spiesse, die bei 92—93° schmelzen und sich beim Betupfen mit concentrirter Schwefelsäure orange färben, während die Lösung gelb gefärbt erscheint.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{20}O_3$.
Procente: C 77.02, H 6.76.
Gef. » » 76.98, » 6.75.

Die Verbindung soll nun weiter untersucht werden.

In der Mittheilung von Friedländer und Rüdt fiel uns noch die Thatsache auf, dass der nach der Formel $C_{15}H_{10}O_4$ zusammengesetzte Körper auch aus dem Anhydroglycogallol und Benzaldehyd

[1]) Diese Berichte **29**, 1488.

unter dem Einfluss von alkoholischer Salzsäure oder Schwefelsäure entsteht. Die Herren Friedländer und Rüdt sind der Ansicht, dass hierbei eine intermediäre Spaltung des Anhydrids unter Wasseraufnahme und Bildung von Trioxyacetophenonalkohol anzunehmen sei. Wir dagegen glauben, dass gerade die Bildung des sogen. Dioxyflavons aus dem Anhydroglycogallol, $C_6H_4(OH)_2<\overset{O}{CO}>CH_2$, einen Rückschluss erlaubt auf den Reactionsverlauf bei seiner Darstellung aus dem Chloracetopyrogallol. Da, wie Nencki gezeigt hat, das Chloracetopyrogallol äusserst leicht in das Anhydroglycogallol übergeht, nehmen wir an, dass letzteres bei der Einwirkung des Benzaldehyds intermediär aus ersterem entsteht. Dieses so gebildete Anhydroglycogallol ist nun aber in seinem Bau dem (Pseudo)-Indoxyl ganz analog, das bekanntlich mit Aldehyden leicht reagirt. Demnach ist es sehr wahrscheinlich, dass auch das Anhydroglycogallol sich mit Aldehyden condensiren kann. Dem Benzaldehydderivat von Friedländer und Rüdt käme dann die Formel $C_6H_2(OH)_2<\overset{O}{CO}>C:CHC_6H_5$ zu, wonach dieser Körper als ein Analogon der von Baeyer entdeckten Indogenide (also als ein Oxindogenid) zu betrachten wäre.

Um diese Verbindung näher kennen zu lernen, haben wir sie selbst dargestellt[1]).

Benzalanhydroglycogallol, $C_{15}H_{10}O_4$.

Bei der Wiederholung des Versuchs von Friedländer und Rüdt erhielten wir einen in goldgelben Blättchen krystallisirenden, bei 221° schmelzenden Körper ohne Schwierigkeiten. Die Kryställchen enthalten 1 Mol. Krystallwasser, das sie schon beim längeren Stehen über Schwefelsäure, rasch beim Erhitzen im Trockenschranke, verlieren:

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{10}O_4 + H_2O$.
Procente: H_2O 6.61.
Gef. » » 6.80.

Analyse der bei 100° getrockneten Verbindung: Ber. für $C_{15}H_{10}O_4$.
Procente: C 70.86, H 3.93.
Gef. » » 70.89, » 3.97.

In ihrem äusseren Aussehen erinnert uns diese Substanz an das von Bablich und dem Einen von uns[2]) beschriebene *o*-Oxybenzalacetophenon, also an ein hydroxylirtes ungesättigtes Keton. Zwei Reactionen machten es uns zur Gewissheit, dass hier kein Oxyflavon vorliegt.

[1]) Für die Ueberlassung des Chloracetopyrogallols sind wir der Firma Heyden Nachf. in Radebeul zum besten Danke verpflichtet.

[2]) Diese Berichte 29, 233.

1. Der Körper ist kein gelber Farbstoff, wie die Oxyflavone und Oxyflavonole. Die darauf bezügliche Angabe von Friedländer und Rüdt ist nicht richtig; die Thonerdebeize wird orange gefärbt.

2. Der Körper löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv orangerother Farbe auf, während alle bekannten Oxyxanthone und Oxyflavone mit rein gelber Farbe (zuweilen unter Fluorescenzerscheinungen) in Lösung gehen.

Dieser Befund veranlasste uns, besonders festzustellen, ob wir dieselbe Substanz wie die HHrn. Friedländer und Rüdt in Händen hatten. Da die genannten Autoren in ihrer Mittheilung weder den Schmelzpunkt noch den Krystallwassergehalt ihrer Verbindung angegeben haben, so haben wir behufs sicherer Identificirung die von ihnen beschriebene Acetylverbindung dargestellt.

Diacetyl-Benzalanhydroglycogallol, $C_{15}H_8O_2(OCOCH_3)_2$, wurde durch kurzes Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat erhalten. Es krystallisirt aus Essigsäure in farblosen Nadeln, die bei 201° schmolzen (Friedländer und Rüdt gaben 198—199° an).

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{14}O_6$

Procente: C 67.45, H 4.14.

Gef. » » 67.27, » 4.17.

Auch bei dieser Verbindung fanden wir grosse Aehnlichkeit mit den Acetylverbindungen der von uns studirten ungesättigten Oxyketone. Da hiernach an der Identität unserer Verbindung mit dem sog. Dioxyflavon nicht zu zweifeln war, so haben wir, um die Ansicht der HHrn. Friedländer und Rüdt zu widerlegen, die Aethylirung des Benzalanhydroglycogallols vorgenommen. Alle neutralen Alkyläther der Oxyxanthone und der Oxyflavone sind nämlich vollständig weiss, während die Alkyläther der ungesättigten Ketone, die im hiesigen Laboratorium in ziemlich grosser Anzahl[1]) dargestellt worden sind, alle zuweilen schwach, aber immer doch deutlich gelb gefärbt erscheinen. Einen grösseren Unterschied nimmt man beim Auflösen in conc. Schwefelsäure wahr. Die alkylirten ungesättigten Oxyketone färben sich so wie ihre Stammsubstanz, das Benzalacetophenon[2]), orange, während wir bei den erwähnten Oxy-γ-Pyronderivaten nie diese Art der Färbung beobachtet haben.

Benzalanhydroglycogalloldiäthyläther,

$$C_6H_2(OC_2H_5)_2<\begin{matrix}O\\CO\end{matrix}>C:CHC_6H_5.$$

Das Benzalanhydroglycogallol lässt sich sehr leicht alkyliren wenn man 1 Mol. desselben in alkoholischer Lösung mit 2 Mol. Kali-

[1]) Vergl. die folgende Mittheilung und diese Berichte 29, 246.

[2]) Kostanecki und Rossbach, diese Berichte 29, 1488.

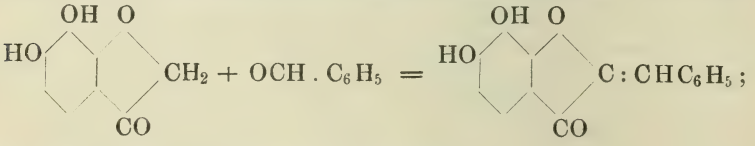
hydrat und etwas mehr als 1 Mol. Aethyljodid auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Verschwinden der alkoholischen Reaction wird der Alkohol abgedampft, der Rückstand wird mit verdünnter Natronlauge ausgezogen und alsdann aus Alkohol umkrystallisirt. Wir erhielten so, wie wir es erwartet hatten, lange, gelbe Nadeln, die sich mit conc. Schwefelsäure orange färbten. Ihr Schmelzpunkt lag bei 115°. Die Verbindung lässt sich unzersetzt destilliren, beim Erkalten erstarrt das Destillat strahlenförmig.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{18}O_4$.

Procente: C 73.54, H 5.80.

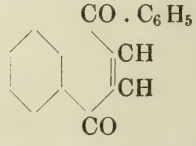
Gef. » » 73.48, » 5.82.

Schliesslich haben wir, um die Constitution des Farbstoffes direct zu beweisen, das Anhydroglycogallol dargestellt und dasselbe auf den Benzaldehyd bei Gegenwart von verdünnter Kalilauge einwirken lassen. Die beiden Substanzen reagirten nach folgender Gleichung:

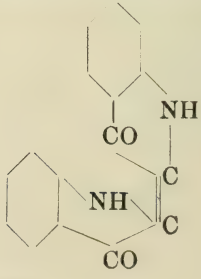


es entstand das Benzalanhydroglycogallol.

Da die Oxindogenide ebenso wie die Indogenide gefärbt erscheinen, so scheint uns der Schluss gerechtfertigt, dass das Chromogen des Indigos die Verbindung $C_6H_5.CO.CH:CH.CO.C_6H_5$ ($=C_{16}H_{12}O_2$) ist, deren Synthese wir in Angriff genommen haben. Die Verbindung enthält einen offenen α-Naphtochinonring:



ein Umstand, der zur Erklärung der Farbeeigenschaften des Indigos



hier angeführt werden mag.

Diese Betrachtung rückt auch den Grund unserem Verständnisse näher, aus welchem die Indogenide des Isatins eine Küpe geben, die anderen Indogenide aber nicht.

Bern, Universitätslaboratorium.

---

346. St. v. Kostanecki und M. Schneider: Ueber die Aether einiger ungesättigter Oxyketone.

(Eingegangen am 11. Juli.)

Da in Folge der vorstehenden Mittheilung die Alkyläther der ungesättigten Oxyketone nun an Interesse gewonnen haben, so wollen wir hier einige derselben beschreiben, die wir theils im Anschluss an die Mittheilung von Bablich und Kostanecki [1]), theils neuerdings dargestellt haben.

3-Aethoxybenzalacetophenon, $C_6H_4<^{(3)OC_2H_5}_{(1)CH:CH.CO.C_6H_5}$.

Wir haben diese Verbindung sowohl durch Aethylirung des 3-Oxybenzalacetophenons (1 Mol. 3-Oxybenzalacetophenon wurde mit 1 Mol. Aetzkali in alkoholischer Lösung und etwas mehr als 1 Mol. Aethylbromid einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt), als auch durch Paarung des 3-Aethoxybenzaldehyds [2]) mit Acetophenon erhalten. Bei der letzteren Darstellungsweise wurden genau die Bedingungen eingehalten, die Kostanecki und Rossbach [3]) bei der Darstellung des Benzalacetophenons angegeben haben.

Das 3-Aethoxybenzalacetophenon krystallisirt aus Alkohol in schwach gelben Prismen mit rhombischen Flächen, die bei 75° schmelzen und sich in concentrirter Schwefelsäure mit orangegelber Farbe lösen.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{16}O_2$.

Procente: C 80.95, H 6.34.

Gef. » » 81.36, » 6.53.

[1]) Ueber Oxybenzalacetophenone, diese Berichte **29**, 233. Da vor Kurzem in dieser Zeitschrift (S. 375) die Vermuthung ausgesprochen worden ist, ich hätte eine im Anfang des vorigen Jahres publicirte Ankündigung des Studiums der Condensationsproducte von Ketonen mit Salicylaldehyd übersehen, so sei bei dieser Gelegenheit hier erwähnt, dass die Untersuchung der Oxybenzalacetophenone und ihrer Umwandlungsproducte zu jener Zeit abgeschlossen war und theils im Jahre 1894, theils im Anfang des Jahres 1895 in Dissertationen veröffentlicht worden ist. Ich habe eine Ankündigung meiner Versuche seinerzeit für überflüssig gehalten, da der Zusammenhang der Arbeit von Bablich und mir mit meiner im Jahre 1893 erschienenen Mittheilung über das Chrysin ohne weiteres ersichtlich ist. St. v. Kostanecki.

[2]) Diese Berichte **28**, 2001.

[3]) Diese Berichte **29**, 1492.

4-Aethoxybenzalacetophenon, $C_6H_4<^{(4)OC_2H_5}_{(1)CH:CH.CO.C_6H_5}$, ist gleichfalls sowohl durch Aethylirung des 4-Oxybenzalacetophenons als auch durch Einwirkung von 4-Aethoxybenzaldehyd[1]) auf Acetophenon bei Gegenwart von verdünnter Natronlauge erhalten worden.

Sehr schwach gelbe, lange, quadratische Tafeln vom Schmp. 63°, die sich mit concentrirter Schwefelsäure orangegelb färben.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{16}O_2$.

Procente: C 80.95, H 6.34.
Gef. » » 81.36, » 6.53.

Piperonalacetophenon, $C_6H_3(O_2CH_2)CH:CH.CO.C_6H_5$. Setzt man zu einer alkoholischen Lösung von molekularen Mengen Piperonal und Acetophenon verdünnte Natronlauge zu, so scheidet sich sehr bald das Piperonalacetophenon als schwach gelb gefärbte Krystallmasse aus. Beim Umkystallisiren aus ziemlich viel heissem Alkohol erhält man lange, gelbe Nadeln, die bei 122° schmelzen. Gegen concentrirte Schwefelsäure verhält sich diese Verbindung ganz ähnlich den oben beschriebenen Aethern der ungesättigten Oxyketone.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{12}O_3$.

Procente: C 76.19, H 4.76.
Gef. » » 76.21, » 4.61.

Um auch die Eigenschaften des Aethers eines ungesättigten Oxyketons mit einem anderen Ketonreste kennen zu lernen, haben wir das 5-Brom-2-oxybenzalaceton durch Paarung von Bromsalicylaldehyd mit Aceton dargestellt und dasselbe mit Aethylbromid äthylirt.

5-Brom-2-oxybenzalaceton, $BrC_6H_3<^{OH}_{CH:CH.CO.CH_3}$, lässt sich leicht nach der für das 2-Oxybenzalacetophenon gegebenen Vorschrift von Harries[2]) gewinnen. Es krystallisirt in prachtvollen, gelblich gefärbten, rosettenförmig gruppirten Prismen vom Schmp. 154 bis 155°. In Alkali löst es sich mit orangegelber Farbe, concentrirte Schwefelsäure wird orange gefärbt.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_9BrO_2$.

Procente: C 49.79, H 3.73, Br 33.19.
Gef. » » 50.24, » 4.04, » 33.35.

---

[1]) Den 4-Aethoxybenzaldehyd haben wir durch Erhitzen (auf dem Wasserbade) einer alkoholischen Lösung von *p*-Oxybenzaldehyd mit Aetzkali und Aethylbromid gewonnen. Er bildet ein bei 255 — 256° siedendes Oel, welches an der Luft energisch Sauerstoff absorbirt, indem *p*-Aethoxybenzoësäure entsteht.

Analyse: Ber. für $C_9H_{10}O_2$.

Procente: C 72.00, H 6.60.
Gef. » » 71.96, » 6.61.

[2]) Diese Berichte 24, 3180.

5-Brom-Acetyl-2-oxybenzalaceton,

$$BrC_6H_3<\begin{matrix}OCOCH_3\\CH:CH.CO.CH_3\end{matrix},$$

bildet aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, farblose, säulenförmige Krystalle vom Schmp. 89 — 90°.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{11}BrO_3$.

Procente: C 50.89, H 3.89, Br 28.26.

Gef. » » 50.98, » 4.12, » 27.86.

5-Brom-Benzoyl-2-oxybenzalaceton,

$$BrC_6H_3<\begin{matrix}OCOC_6H_5\\CH:CH.CO.CH_3\end{matrix},$$

wurde nach der Methode von Schotten-Baumann dargestellt und krystallisirt aus Alkohol in prismatischen Nadeln, die bei 123° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{13}BrO_3$.

Procente: C 59.13, H 3.76.

Gef. » » 59.15, » 3.80.

5-Brom-2-äthoxybenzalaceton, $BrC_6H_3<\begin{matrix}OC_2H_5\\CH:CH.CO.CH_3\end{matrix}$, schwach gelbe, zusammengruppirte Nadeln (aus Alkohol). Schmp. 106 bis 107°. Lösungsfarbe in concentrirter Schwefelsäure tief orange.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{13}BrO_2$.

Procente: C 53.53, H 4.82.

Gef. » » 53.63, » 4.79.

Es war noch für uns von Interesse, zu erfahren, ob die drei isomeren Aethoxybenzaldehyde und das Piperonal noch weitere Condensationsproducte mit dem Acetophenon bilden können, analog denjenigen, die Kostanecki und Rossbach[1]) bei der Paarung des Benzaldehyds mit Acetophenon erhalten haben. Dies ist in der That der Fall, da wir beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung der erwähnten Aldehyde mit Acetophenon und concentrirter Natronlauge die entsprechenden Substitutionsproducte des Dibenzaltriacetophenons erhalten haben.

Di-2-äthoxybenzaltriacetophenon,

$$C_{42}H_{40}O_5 = C_6H_4<\begin{matrix}OC_2H_5\\CH.CH_2.CO.C_6H_5\end{matrix}>CH.CO.C_6H_5$$
$$C_6H_4<\begin{matrix}CH.CH_2.CO.C_6H_5\\OC_2H_5.\end{matrix}$$

Aus viel Alkohol umkrystallisirt, bildet diese Verbindung breite Nadeln vom Schmp. 190 — 192°, die sich in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe lösen.

[1]) Diese Berichte 24, 3180.

Analyse: Ber. für $C_{42}H_{40}O_5$.

Procente: C 80.77, H 6.41.

Gef. » » 80.67, » 6.26.

Di-3-äthoxybenzaltriacetophenon, $C_{42}H_{40}O_5$, ist in Alkohol sehr schwer löslich, krystallisirt aus Benzol in weissen Krystallkrusten vom Schmp. 225° und löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit bräunlich-rother Farbe.

Analyse: Ber. für $C_{42}H_{40}O_5$.

Procente: C 80.77, H 6.41.

Gef. » » 80.97, » 6.39.

Di-4-äthoxybenzaltriacetophenon, $C_{42}H_{40}O_5$, wird von Alkohol nur spurenweise, ziemlich reichlich von heissem Eisessig aufgenommen, aus dem es als weisse Krystallmasse auskrystallisirt. Schmp. 226 — 227°. Löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit bräunlich-rother Farbe.

Analyse: Ber. für $C_{42}H_{40}O_5$.

Procente: C 80.77, H 6.41.

Gef. » » 81.08, » 6.52.

Dipiperonaltriacetophenon, $C_{40}H_{32}O_7$, wurde beim Umkrystallisiren aus Benzol-Alkohol als weisser, krystallinischer, voluminöser Niederschlag erhalten. Schmp. 253—257°. Lösungsfarbe in concentrirter Schwefelsäure braun, beim Stehen braun-violet.

Analyse: Ber. für $C_{40}H_{32}O_7$.

Procente: C 76.92, H 5.12.

Gef. » » 76.71, 77.02, » 5.24, 5.58.

Bern, Universitätslaboratorium.

---

347. Walther Löb: Elektrolytische Reduction des Nitrobenzols in salzsaurer Flüssigkeit.

[Vorläufige Mitteilung aus dem elektrochem. Institut der technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 11. Juli.)

Gelegentlich eines Vortrages auf der diesjährigen Hauptversammlung der deutschen elektrochemischen Gesellschaft[1]) erwähnte ich die Darstellung von *o*- und *p*-Chloranilin durch Elektrolyse des Nitrobenzols. Im Folgenden gebe ich eine kurze Beschreibung der diesbezüglichen Versuche.

Die organische Elektrosynthese unterscheidet zweierlei Arten von Substitution, je nachdem dieselbe am negativen oder positiven Pole verläuft, je nachdem sie also auf Reductions- oder Oxydationswirkung

[1]) Z. f. Elektrochem. 1896/97, Heft 2.

beruht. Die letztere stellt nur den bereits bekannten Substitutionen analoge Erscheinungen dar; das substituirende Atom oder Radical wird als Anion durch den elektrischen Strom zur Abscheidung gebracht und reagirt gleichsam in statu nascendi auf den an der Anode befindlichen organischen Körper.

Substitution am negativen Pol kennt man bisher nur bei Nitroverbindungen, welche nach den bekannten Versuchen von Gattermann und andern durch elektrolytische Reduction in concentrirter Schwefelsäure in Amidophenole übergeführt werden.

Die folgenden Versuche schliessen sich dem Mechanismus der zuletzt erwähnten Reactionen im Wesentlichen an.

Reducirt man Nitrobenzol in Gegenwart von Salzsäure, so resultirt als Endproduct ein Gemisch von *o*- und *p*-Chloranilin. Die Bildung derselben kann auf zweierlei Wegen vor sich gegangen sein:

I. $C_6H_5NO_2 + 2H_2 + HCl = C_6H_5NHCl + 2H_2O$

$C_6H_5NHCl = {}^{o-}_{p-}C_6H_4ClNH_2$

II. $2C_6H_5NO_2 + H_2 = C_6H_5N - N.C_6H_5 + H_2O$

$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad O$

$C_6H_5N - NC_6H_5 = C_6H_4(OH)N : NC_6H_5$

$\quad O$

$C_6H_4(OH)N : NC_6H_5 + 2HCl = C_6H_4(OH)NHCl + HClNC_6H_5$

$C_6H_4(OH)NHCl = C_6H_3(OH)ClNH_2$

$C_6H_5NHCl = C_6H_4ClNH_2.$

Der erste Weg führt direct zu den Chloranilinen über das unbekannte Phenylchloramin. Der zweite macht das Auftreten von Chloramidophenol nothwendig. Da das letztere sich niemals nachweisen liess, so gebe ich vorläufig der in den ersten Formeln gegebenen Anschauung den Vorzug.

Eine Beobachtung spricht für das intermediäre Auftreten von Phenylchloramin. Man erhält beim Uebersättigen der sauren Lösung nach beendeter Elektrolyse mit Alkali zuerst einen festen weissen Niederschlag, der bei der Berührung mit der Luft sich intensiv blauviolet färbt und alsbald in ein dunkles Oel sich verwandelt. Letzteres stellt ein Gemisch von *o*- und *p*-Chloranilin dar.

Bender[1]) hat das Acetylphenylchloramin dargestellt und dessen leichte Umwandlung in Chloranilin nachgewiesen.

Die Resultate und der Verlauf der Versuche sind wesentlich von den gewählten Concentrationsverhältnissen und der Zusammensetzung der Flüssigkeit abhängig, welche das Nitrobenzol aufnimmt. Um eine

[1]) Diese Berichte 19, 2272.

ergiebige Ausbeute an Chloranilinen zu erzielen, ist ein Ueberschuss von Salzsäure erforderlich. Bei der grossen Mannigfaltigkeit der Versuchsbedingungen ist es nicht ausgeschlossen, die Reduction des Nitrobenzols bei Gegenwart von Salzsäure auch zur Synthese anderer als der im Folgenden beschriebenen Producte verwerthbar zu machen.

Nitrobenzol ist in rauchender Salzsäure etwas, wenn auch nur sehr wenig löslich. Diese Löslichkeit genügt, um einen ziemlich glatten Verlauf der Reduction zu ermöglichen, da nach vollendeter Einwirkung auf das gelöste Nitrobenzol immer neue Mengen des letzteren in Lösung gehen.

Man suspendirt 30 g Nitrobenzol in 150 ccm rauchender Salzsäure, schüttelt gehörig um und bringt das Gemisch in einen Thoncylinder, in welchen man einen kleinen Platincylinder (10 cm hoch, 3 cm Durchmesser) bis auf den Boden eintaucht. Den Thoncylinder setzt man in ein weiteres Becherglas, welches verdünnte Schwefelsäure (1 : 10) und ein Platinblech als Anode enthält. Letztere bringt man etwa in einer Entfernung von 0.5 cm von dem Thoncylinder an. Der Platincylinder wird mit dem negativen, das Platinblech mit dem positiven Pol einer Stromquelle in Verbindung gebracht und bei Zimmertemperatur mit 0.6 bis 1 Amp. (Stromdichte an der Kathode 120 bis 150 Amp. pro qm) bei 5 bis 5.5 Volt Elektrodenspannung 36 Stunden elektrolysirt.

Nach dieser Zeit ist das Nitrobenzol vollkommen verschwunden; die Kathodenflüssigkeit stellt ein grüne Lösung dar, in der sich geringe Mengen eines grüngefärbten Niederschlages befinden. Man verdünnt die Flüssigkeit mit der doppelten Menge Wassers, filtrirt von Spuren Harz und etwa vorhandenem unveränderten Nitrobenzol durch ein nasses Filter ab und dampft die Lösung auf dem Wasserbade bis fast zur Trockne ein; beim Erkalten krystallisirt ein salzsaures Salz in blätterigen Krystallen aus, welches vermuthlich das salzsaure Salz des Phenylchloramins ist. Dasselbe wird in Wasser gelöst und mit Natronlauge übersättigt. Dabei scheidet sich zuerst, wie schon erwähnt, ein fester Niederschlag aus, welcher schnell unter Violettfärbung in ein Oel übergeht. Durch Destillation mit Wasserdampf gewinnt man dasselbe fast farblos. Das Oel ist ein Gemenge von *o*- und *p*-Chloranilin, frei von Anilin. Nach dem Aufnehmen mit Aether und Trocknen des Oeles führt eine directe Destillation nicht zum Ziele, da der grösste Theil des *p*-Chloranilins bereits mit den Dämpfen des *o*-Chloranilins bei 200 bis 204° übergeht. Die geringe Menge des schliesslich zurückbleibenden Körpers siedet bei 232° und erstarrt in der Vorlage zu grossen, bei 69° schmelzenden Krystallen von *p*-Chloranilin.

Eine einfachere Trennung erreicht man, wenn man nach dem Vorgange von Beilstein und Kurbatow[1]) das Oelgemisch mit

[1]) Liebig's Ann. 176, 27.

Essigsäureanhydrid behandelt, die erhaltenen Acetylproducte auf dem Wasserbade vom überschüssigen Essigsäureanhydrid befreit und längere Zeit mit grösseren Mengen Benzols in der Wärme digerirt. Das *p*-Chloracetanilid bleibt zum grössten Theil ungelöst; der in Lösung gegangene Theil krystallisirt beim Erkalten des Benzols wieder aus, bei dem Abdampfen der filtrirten Lösung hinterbleibt das *o*-Chloracetanilid als schnell erstarrendes Oel. Die *p*-Verbindung schmilzt in reinem Zustand bei 172 bis 173°, die *o*-Verbindung bei 87°.

Aus den reinen Acetylverbindungen wurden durch Einschliessen mit rauchender Salzsäure im Rohr bei 180° die entsprechenden salzsauren Chloraniline gewonnen, welche bei der Behandlung ihrer alkalischen Lösungen mit Wasserdampf reines *o*- (Sdp. 206°) und *p*- (Sdp. 231 bis 232°) Chloranilin lieferten.

Zur endgültigen Identificirung wurden sowohl die aus den reinen Verbindungen dargestellten salzsauren Salze, wie auch die Acetylverbindungen analysirt.

Anstatt das ursprünglich erhaltene salzsaure Salz mit Natronlauge zu versetzen, kann man auch so verfahren, dass man die Kathodenflüssigkeit nach dem Verdünnen und der Filtration direct zur vollständigen Trockne bringt und das rückständige salzsaure Salz 1—2 Stunden mit Essigsäureanhydrid kocht, bis die Salzsäurentwicklung beendet ist. Nach Verjagen des Ueberschusses von Essigsäureanhydrid restiren sogleich *o*- und *p*-Chloracetanilid, welche durch Benzol getrennt und durch Krystallisation gereinigt werden müssen.

Um das intermediär etwa entstehende Phenylchloramin zu gewinnen, wurden verschiedene Versuche gemacht, bisher ohne Erfolg. Nach dem Eindampfen der salzsauren Kathodenflüssigkeit im Vacuum bei 40° bis fast zur Trockne wurde die rückständige Masse mit einem Ueberschuss von Anilin, Phenylhydrazin u. s. w. behandelt, in der Erwartung, dass eine Reaction nach dem Typus

$$C_6H_5NHCl + 2\,C_6H_5NH_2 = C_6H_5NH.NHC_6H_5 + C_6H_5NH_2HCl$$

eintreten würde. Es gelang mir jedoch nicht, ein entsprechendes Reactionsproduct zu gewinnen.

In einer vorläufigen Mittheilung[1]) habe ich die Principien einer Methode der Elektrosynthese ohne Anwendung einer primären Stromquelle auseinandergesetzt. Dieselbe bewährt sich auch bei der Darstellung der Chloraniline aus Nitrobenzol. Aus Gründen, welche ich an anderer Stelle eingehend besprechen werde, ist es häufig zweckmässig, diese »Reactionselemente« als Oxydations- und Reductionsketten aufzufassen. Denn dadurch, dass man Flüssigkeiten von oxydativer Kraft gegen solche von reducirender Wirkung schaltet, erhält man an den durch poröse Wandungen gebildeten Berührungs-

[1]) Diese Berichte 29, 1390.

stellen der beiden Flüssigkeiten Potentialdifferenzen, welche dem schnellen Verlauf der Reaction zugute kommen. Als Flüssigkeit mit oxydativer Kraft dient in den hier zu erwähnenden Fällen die Lösung oder Suspension des Nitrobenzols, welche reducirt werden soll; dieselbe wird in einem Thoncylinder, der ein Stück Bunsen'scher Retortenkohle enthält, in ein grösseres Gefäss getaucht, welches mit 10 pCt. Eisenoxydulsulfatlösung nebst einigen Cubikcentimetern Schwefelsäure zur Verhinderung einer Ausscheidung von Eisenoxyd gefüllt ist. In diese Lösung taucht ein amalgamirter Zinkcylinder, von dem aus ein angelötheter Kupferdraht direct in ein mit Quecksilber gefülltes Loch in dem oberen Rande der Retortenkohle führt.

Bei dem vorliegenden Versuch werden wieder 30 g Nitrobenzol im 150 ccm rauchender Salzsäure als Kathodenflüssigkeit benutzt.

Schaltet man nach Unterbrechung des Kurzschlusses einen Spannungsmesser (160 Ohm) ein, so zeigt derselbe ein Volt Elektrodenspannung. Ein Ampèremeter mit 0.3 Ohm Widerstand giebt zwischen die Elektroden geschaltet 1.5—1.6 Amp.

30 g Nitrobenzol waren in 62 Stunden völlig in *o*- und *p*-Chloranilin verwandelt.

Wesentlich schneller verläuft die Reaction bei Benutzung von porösen Kohlecylindern an Stelle der Thoncylinder. Dieselben haben ausser ihrem grossen Leitvermögen den Vortheil, dass sie selbst als Kathode mitwirken[1]). Man setzt die Retortenkohle fest auf den Boden eines solchen Cylinders und stellt in der beschriebenen Weise den Kurzschluss her.

Bei der Einschaltung des erwähnten Voltmeters zeigt das Instrument eine Elektrodenspannung von 0.8 Volt, die Intensität ist circa 1.8 Amp. bei 0.3 Ohm äusserem Widerstand. Es empfiehlt sich bei Anwendung von Kohlecylindern die Eisenoxydulsulfatlösung durch ganz verdünnte (1.5procentige) Schwefelsäure zu ersetzen.

Bereits nach 20 Stunden waren 25 g Nitrobenzol reducirt.

Die Ausbeuten an *o*- und *p*-Chloranilin entsprechen nicht quantitativ der gegebenen Reactionsgleichung; etwa 20 pCt. Nitrobenzol werden in anderer Weise verändert; es hinterbleibt bei Abtreiben mit Wasserdampf aus der alkalischen Lösung eine dunkelviolet gefärbte Base, von deren Untersuchung bisher Abstand genommen wurde. Dieselbe bildet sich in grösserer Menge bei der Elektrolyse von Nitrobenzol in gleichen Volumtheilen rauchender Salzsäure und Eisessig.

Bei Anwendung von 30 g Nitrobenzol, 100 ccm Eisessig und 100 ccm rauchender Salzsäure gesteht nach 24stündiger elektrolytischer Reduction die anfangs klare Lösung zu einem Brei grün gefärbter

[1]) Function und Wirkungsweise solcher Kohlecylinder wird an anderer Stelle ausführlich beschrieben werden.

Krystalle, welche bei weiterer Elektrolyse wieder in Lösung gehen. Der nach 48 Stunden unterbrochene Versuch lieferte bei der geschilderten Bearbeitungsweise ausser der erwähnten violetten Base *o*- und *p*-Chloranilin.

Bei Benutzung des Reactionselementes mit 1.5procentiger Schwefelsäure als Anodenflüssigkeit, porösem Kohlecylinder und einer Kohlenkathode sind in 40 Stunden 30 g Nitrobenzol vollständig reducirt. Ausbeute und Producte sind die gleichen, wie die, welche bei Einleitung eines Stromes entstehen.

Anders gestaltet sich der Versuch, wenn man die klare Lösung von 10 g Nitrobenzol in einem Gemisch von 100 ccm Alkohol und 30 ccm Salzsäure der elektrolytischen Reduction entweder durch Einleiten des Stromes oder als Kathodenflüssigkeit eines Reactionselementes unterwirft. Die Hauptmenge des Nitrobenzols wird in salzsaures Benzidin verwandelt, welches zum Theil bereits während der Elektrolyse auskrystallisirt. Gleichzeitig entsteht Azobenzol und Chloranilin. Die Ausbeuten der einzelnen Producte sind von der Dauer der Elektrolyse bezw. von der Stärke des Stromes abhängig.

Eine merkwürdige Umwandlung erleidet auch das Anilin bei der elektrolytischen Reduction in rauchender Salzsäure. Es bildet sich eine feste, äusserst zersetzliche Base, welche bereits bei dem Stehen an der Luft wieder in Anilin übergeht.

Genauere Angaben über die letzten Reactionen muss ich einer bald folgenden ausführlichen Veröffentlichung nach Abschluss der Untersuchung vorbehalten.

---

348. Heinrich Goldschmidt und R. U. Reinders: Untersuchungen über die Geschwindigkeit des Uebergangs von Diazoamidokörpern in Amidoazoverbindungen.

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 13. Juli.)

In unserer kürzlich erschienenen ersten Mittheilung[1]) über diesen Gegenstand haben wir gezeigt, inwiefern die Umwandlungsgeschwindigkeit des Diazoamidobenzols beim Arbeiten in Anilinlösung von der Menge des zugesetzten salzsauren Anilins und von der Temperatur abhängig ist. Im Folgenden seien zunächst die Versuche besprochen, die wir mit anderen Diazoamidokörpern angestellt haben.

[1]) Diese Berichte 29, 1369.

4. Diazoamidobenzoltoluol in Anilinlösung.

Nach den Untersuchungen von Goldschmidt und Baudach[1]) werden Diazoamidokörper, die ein oder zwei Radicale enthalten, die nicht Phenyl sind, durch salzsaures Anilin in Anilinlösung zunächst in Diazoamidobenzol verwandelt, das schliesslich in Amidoazobenzol übergeht. Eine Ausnahme schien das Diazoamidobenzoltoluol, $C_6H_5 N_2 . NH . C_6H_4 . CH_3p$, zu bilden, das unter diesen Umständen das isomere *p*-Toluolazoanilin liefert. Wir haben daher zunächst diese Umwandlung studirt. Die Versuchsanordnung war ganz dieselbe, wie beim Diazoamidobenzol.

Tabelle 10.

Temperatur = 25°.
50 g Anilin.
1.295 g salzsaures Anilin (0.2 normal).
5.275 g Diazoamidobenzoltoluol (0.5 normal).

t in Stunden	Gewicht des Gemenges	Gehalt an $C_{13}H_{13}N_3$	ccm Stickstoff	Barometerstand	Temperatur	Procente Diazostickstoff	k
22.5	3.960	0.3690	22.8	772	12.5	7.40	0.0113
48.6	4.590	0.4280	12.4	764.7	12.5	3.49	0.0119
71.3	5.945	0.5543	7.6	768	12.5	1.64	0.0127
143.7	5.290	0.4932	2.6	753	14.5	0.41	0.0105

k = 0.0116.

Bei der Berechnung der Versuche wurde insofern etwas anders verfahren, als früher, indem in der Formel

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a - x}$$

für a nicht mehr 14.22, sondern 13.27, der Procentgehalt des Diazoamidobenzoltoluols an Diazostickstoff eingesetzt wurde.

Vergleicht man die gefundene Constante 0.0116 mit der bei der Umwandlung des Diazoamidobenzols bei derselben Temperatur und derselben Concentration des salzsauren Anilins erhaltenen, 0.0123, so fällt die nahe Uebereinstimmung auf. Dies veranlasste uns, zu untersuchen, ob nicht das Endproduct der Reaction vielleicht Amidoazobenzol sei. In der That zeigte es sich, dass dieser Körper und nicht das erwartete Toluolazoanilin vorlag. Das Diazoamidobenzoltoluol war demnach offenbar unter den obwaltenden Verhältnissen analog anderen Diazoamidokörpern, zunächst in Diazoamidobenzol übergegangen nach der Gleichung:

$$C_6H_5 . N_2 . NH . C_7H_7 + C_6H_5NH_2 = C_6H_5N_2 . NH . C_6H_5 + C_7H_7 . NH_2,$$

das dann seine normale Umwandlung erfuhr.

[1]) Diese Berichte 25, 1347.

5. Umwandlung von *p*-Diazoamidotoluol in *p*-Toluidinlösung durch salzsaures *p*-Toluidin.

Diese Umwandlung wurde studirt, um die Verhältnisse beim Uebergang eines Diazoamidokörpers in eine Orthoamidoazoverbindung kennen zu lernen. Die Versuchsanordnung war ganz dieselbe, wie beim Arbeiten mit Anilin, nur musste natürlich des hohen Schmelzpunkts des *p*-Toluidins wegen eine höhere Temperatur gewählt werden. Die Berechnung der Geschwindigkeitsconstante erfolgte wieder nach der bekannten Formel, für a wurde 12.44, der Procentgehalt an Diazostickstoff im Diazoamidotoluol eingesetzt.

Tabelle 11.

Temperatur = 45°.

25 g *p*-Toluidin.

0.1794 g salzsaures *p*-Toluidin (0.05 normal).

2.812 g *p*-Diazoamidotoluol.

t in Stunden	Gewicht des Gemenges	Gehalt an $C_{14}H_{15}N_3$	ccm Stickstoff	Barometerstand	Temperatur	Procente Diazostickstoff	k
22.3	4.5144	0.4506	36.9	768	11	9.82	0.00461
49.1	4.4678	0.4459	26.5	762	10	7.10	0.00496
74.5	4.7922	0.4753	20.2	767	9	5.40	0.00486
100.0	4.3282	0.4320	13.4	772	11	3.76	0.00519

$k_{0.05} = 0.0049$.

Tabelle 12.

Temperatur = 45°.

25 g *p*-Toluidin.

0.3587 g salzsaures *p*-Toluidin (0.1 normal).

2.812 g *p*-Diazoamidotoluol (0.5 normal).

t in Stunden	Gewicht des Gemenges	Gehalt an $C_{14}H_{15}N_3$	ccm Stickstoff	Barometerstand	Temperatur	Procente Diazostickstoff	k
21.7	4.4675	0.4459	28.6	773	11	7.74	0.0095
26.6	4.5160	0.4507	26	771	11.5	6.93	0.0095
46.5	4.4550	0.4447	16.7	766	11.5	4.48	0.0095
71.8	9.1776	0.9161	18.8	771	13	2.45	0.0098

$k_{0.1} = 0.0095$.

Die Geschwindigkeitsconstante zeigt sich wieder proportional der Concentration des salzsauren Salzes. Ferner sieht man, dass die Umwandlung in den Orthoamidoazokörper beträchtlich langsamer vor sich geht, als die des Diazoamidobenzols in *p*-Amidoazobenzol. Für letztere Reaction hatten wir bei 45° und unter Anwendung einer

0.1 norm. Lösung von salzsaurem Anilin die Constante 0.081 gefunden, also einen fast neunmal so grossen Werth.

6. Umwandlung des Diazoamidobenzols in Anilinlösung durch trichloressigsaures und dichloressigsaures Anilin.

Zur Aufklärung der Wirkungsweise des salzsauren Anilins beim Uebergang des Diazoamidobenzols in Amidoazobenzol schien es uns angezeigt, oben genanntes Salz durch andere Anilinsalze zu ersetzen. Ist es das Anilinsalz als solches, das die Umwandlung beschleunigt, so schien es nicht unwahrscheinlich, dass verschiedene Anilinsalze die Umwandlung gleich schnell bewirken würden.

Die Auswahl an Salzen, die zur Anwendung kommen konnten, war keine grosse. Anilinsulfat und ebenso Anilinoxalat sind bei 25° in Anilin so wenig löslich, dass sie nicht geeignet erschienen. Schwache organische Säuren konnten darum nicht angewendet werden, weil sie bei längerem Stehen in Anilinlösung in die Anilide übergehen. So zeigte es sich z. B., dass *o*-Toluylsäure zwar die Umwandlung, allerdings sehr langsam, bewirkt dass aber die Reactionsgeschwindigkeit, je länger die Reaction dauert, immer kleiner wird, was durch die Bildung eines Anilids zu erklären ist. Von den drei Chloressigsäuren war Monochloressigsäure nicht brauchbar, denn als Anilinmonochloracetat in Anilin gelöst wurde, trat bald Abspaltung von Salzsäure ein. So blieben uns nur Trichloressigsäure und Dichloressigsäure übrig, die in Form der von Beamer und Clarke[1]) beschriebenen Anilinsalze zur Verwendung kamen. Von diesen Salzen war das Trichloracetat, das in Anilin leicht löslich ist, bequem zu verwenden. Das Dichloracetat hingegen löst sich in Anilin nicht leicht, sodass ziemlich verdünnte Lösungen in Anwendung kommen mussten.

Tabelle 13.

Temperatur = 25°.

25 g Anilin.

1.2776 g Anilintrichloracetat (0.2 normal).

2.46 g Diazoamidobenzol (0.5 normal).

t in Stunden	Gewicht des Gemenges	Gehalt an $C_{12}H_{11}N_3$	ccm Stickstoff	Barometerstand	Temperatur	Procente Diazostickstoff	k
20.6	3.340	0.2862	23.3	752	15	9.39	0.00877
44.5	4.145	0.3548	17.7	761	16.5	5.78	0.00871
71.5	4.655	0.3978	11.7	762	18	3.39	0.00871

$k_{0.2} = 0.00873$.

[1]) Diese Berichte 12, 1067.

Das Anilintrichloracetat wirkt demnach langsamer, als Anilinchlorhydrat, denn für letzteres wurde für $k_{0.2}$ 0.0123 gefunden. Noch langsamer verläuft die Umwandlung mit Anilindichloracetat, wie aus den folgenden Tabellen ersichtlich ist.

Tabelle 14.

Temperatur = 25°.

25 g Anilin.
0.2775 g Anilindichloracetat (0.05 normal).
2.46 g Diazoamidobenzol (0.5 normal).

t in Stunden	Gewicht des Gemenges	Gehalt an $C_{12}H_{11}N_3$	ccm Stickstoff	Barometerstand	Temperatur	Procente Diazostickstoff	k
20.2	3.5806	0.3175	36.7	764	15.5	13.50	0.00111
47.0	5.8371	0.5177	52.6	758	17	11.69	0.00180
120	5.4810	0.4860	37.2	770	16	9.00	0.00165
191	7.4083	0.6570	33.7	764.5	12	6.02	0.00195

$k_{0.05} = 0.00111.$

Hier wurde nicht der Mittelwerth der gefundenen Constanten genommen, sondern der Anfangswerth. Es zeigte sich nämlich nach Beendigung des Versuches, dass die Anilinlösung eine kleine Menge Salzsäure enthielt, die wohl die nachherige starke Steigung der k-Werthe veranlasst hatte. Etwas Aehnliches zeigte sich bei der zweiten Versuchsreihe mit Anilindichloracetat (Tabelle 15), bei der die k-Werthe gleichfalls anstiegen. Bei der letzten Reihe (Tabelle 16) wurden die Werthe für k constant gefunden, Salzsäure war in der Lösung nicht nachweisbar. Die Salzsäureabspaltung bei den zwei ersten Versuchsreihen dürfte wohl durch eine Spur Feuchtigkeit bewirkt worden sein.

Tabelle 15.

Temperatur = 25°.

25 g Anilin.
0.555 g Anilindichloracetat (0.1 normal).
2.46 g Diazoamidobenzol (0.5 normal).

t in Stunden	Gewicht des Gemenges	Gehalt an $C_{12}H_{11}N_3$	ccm Stickstoff	Barometerstand	Temperatur	Procente Diazostickstoff	k
46.4	3.770	0.3311	31.7	775	14	11.42	0.00205
70.25	3.870	0.3399	27.8	772	13.5	9.75	0.00232
117.4	4.340	0.3812	20.5	760	13	6.31	0.00300
167.7	4.390	0.3855	15.1	753.5	16	4.51	0.00297

$k_{0.1} = 0.00205.$

Tabelle 16.

Temperatur = 25°.

75 g Anilin.

2.22 g Anilindichloracetat (0.133 normal).

7.387 g Diazoamidobenzol (0.5 normal).

t in Stunden	Gewicht des Gemenges	Gehalt an $C_{12}H_{11}N_3$	ccm Stickstoff	Barometerstand	Temperatur	Procente Diazostickstoff	k
19.7	3.540	0.3091	32.8	753	9.5	12.55	0.00276
67.9	5.855	0.5112	39.6	756	12	9.08	0.00287
93.3	5.300	0.4627	30.2	761	13	7.68	0.00286
165	4.610	0.4025	14.8	772	14	4.37	0.00311

$k_{0.133} = 0.00289$.

Die Proportionalität zwischen der Menge des Anilinsalzes und der Geschwindigkeitsconstante tritt auch in diesem Fall deutlich hervor. Die Concentrationen des Anilinsalzes verhalten sich, wie 0.5 : 1 : 1.33, die Geschwindigkeitsconstanten, wie 0.54 : 1 : 1.41.

Fasst man die mit den Anilinsalzen von Trichloressigsäure und Dichloressigsäure erhaltenen Resultate zusammen und vergleicht man sie mit den mit salzsaurem Anilin erzielten, so sieht man, dass die verschiedenen Salze ganz verschiedene Geschwindigkeitsconstanten ergeben; dies spricht schon dagegen, dass die Anilinsalze als solche an der Reaction betheiligt sind. Vergleicht man die Werthe für $k_{0.1}$, wie sie sich unter Anwendung der verschiedenen Salze ergeben, mit einander, so erhält man folgende Zusammenstellung

	$C_6H_5 . NH_2, HCl$	$C_6H_5NH_2, CCl_3COOH$	$C_6H_5NH_2, CHCl_2COOH$
$k_{0.1}$	0.0060	0.00437	0.00205

Die Geschwindigkeitsconstanten zeigen demnach dieselbe Reihenfolge, wie die »Stärke« der Säuren, deren Salze als Katalysatoren zur Anwendung kamen. Dies sieht man besonders deutlich, wenn man die Inversionsgeschwindigkeiten der verschiedenen Säuren, die bekanntlich dem Dissociationsgrad der in Wasser gelösten Säuren angenähert proportional sind, zum Vergleich heranzieht. Setzt man die Inversionsgeschwindigkeit und die Geschwindigkeit der Umlagerung von Diazoamidobenzol bei Anwendung von Salzsäure gleich 100, so ergeben sich folgende Verhältnisse:

	HCl	$CCl_3 . COOH$	$CHCl_2COOH$
Inversionsgeschwindigkeit . . .	100	75	27
Geschwindigkeit der Umlagerung von Diazoamidobenzol . . .	100	73	34

Diese Beziehung zwischen der Umwandlungsgeschwindigkeit und dem Dissociationsgrad der Säuren[1]), deren Anilinsalze zur Verwendung kommen, lässt es als sehr wahrscheinlich erscheinen, dass die Anilinsalze nicht als solche wirken, sondern dass sie in der Anilinlösung in Anilin und die Säure gespalten sind. Die Umlagerung der Diazoamidokörper wird durch den elektrolytisch dissociirten Antheil der Säure, resp. durch die in der Lösung enthaltenen Wasserstoffionen bewirkt.

Was den Grad der elektrolytischen Dissociation der Säure anbelangt, so dürfte derselbe wohl nur ein geringer sein. Nach den Versuchen von Goldschmidt und Baudach[2]) zeigt eine Lösung von salzsaurem Anilin in Anilin nur eine äusserst kleine Leitfähigkeit. Auffällig ist es dann aber, dass die Geschwindigkeitsconstante der Menge des salzsauren Anilins einfach proportional ist. Beim Arbeiten in alkoholischer Lösung tritt übrigens diese Erscheinung, wie später gezeigt wird, ebenfalls auf.

Man wird sich den Uebergang von Diazoamidokörpern in Amidoazokörper so vorzustellen haben, dass unter dem Einfluss der Wasserstoffionen die labile Modification (Diazoamidokörper) in die stabile Modification (Amidoazokörper) übergeht, gerade so, wie etwa Maleïnsäure in Fumarsäure verwandelt wird. Wer an »intermediären Phasen« festhalten will, kann immerhin eine Spaltung in $C_6H_5N_2Cl$ und $C_6H_5NH_2$ annehmen. Dass sich diese beiden Körper nicht mehr zu Diazoamidobenzol, sondern zu Amidoazobenzol vereinigen, wird auf Rechnung der Wasserstoffionen gesetzt werden müssen.

Die Anschauung, dass ein Anilinsalz in Anilinlösung in seine Componenten gespalten sein soll, hat auf den ersten Blick etwas Befremdendes. Indessen steht die Erscheinung nicht vereinzelt da. Hier liegen dieselben Verhältnisse vor, wie bei der Lösung eines Hydrats in Wasser. Der ganze Unterschied zwischen der Lösung des Anilinsalzes in Anilin und der Lösung des Hydrats in Wasser dürfte darauf hinauskommen, dass man die Verbindung der Säure mit dem Anilin structurchemisch bequem deuten kann, während bei den Hydraten die Structurchemie meistens versagt. Da sich nun die Gründe für die Annahme, dass Hydrate in wässriger Lösung in Anhydrid und

[1]) Es soll hierdurch nicht etwa die Meinung erweckt werden, als ob die Dissociationsgrade der Säuren in verschiedenen Lösungsmitteln dieselben sein müssten, wie in Wasser. Dass dies nicht der Fall ist, haben wenigstens für Alkohol gerade die von dem Einen von uns ausgeführten Esterificirungsversuche, über die später berichtet werden wird, ergeben. Bei der Lösung von Säuren in Anilin scheint aber das Verhältniss der Dissociationsgrade von dem Verhältniss der in wässriger Lösung beobachteten Dissociationsgrade nicht stark abzuweichen.

[2]) Diese Berichte 25, 1375

Wasser gespalten sind, immer mehr und mehr häufen, so verliert auch die oben ausgesprochene Ansicht von der Spaltung der Anilinsalze in Anilinlösung ihr Fremdartiges.

Es war von Interesse, die oben ausgesprochene Analogie durch das Experiment zu stützen. Ein geeignetes Mittel schien das von dem Einen von uns aufgefundene Gesetz der molekularen Löslichkeitserhöhung[1]) zu bieten. Darnach wird die Löslichkeit eines krystallwasserhaltigen Salzes durch Zusatz von indifferenten Substanzen zum Wasser erhöht und zwar durch äquimolekulare Mengen verschiedener Stoffe in gleichem Grade. Wenn demnach eine Analogie zwischen Hydraten und Salzen der Basen vom Anilintypus besteht, so wird die Löslichkeit eines derartigen Salzes in der Base, von der es derivirt, durch den Zusatz indifferenter Körper in gleicher Weise zunehmen müssen. Zunächst wurden einige Versuche über die Löslichkeit von Anilinchlorhydrat in Anilin mit und ohne Zusätze ausgeführt. Bei 25° lösen 100 Theile reines Anilin 2.07 Gewichtstheile Salzsäure (als salzsaures Anilin eingetragen). Ist im Anilin ein halbes Grammmolekül Acetanilid (auf 1000 g Anilin gerechnet), so lösen sich 2.78 pCt. Salzsäure, ein halbes Grammmolekül Campher erhöht die Löslichkeit auf 2.28, ein halbes Grammmolekül Menthol auf 2.34. Wenn nun auch die Löslichkeitserhöhungen bei Zusatz äquimolekularer Mengen verschiedener Substanzen nicht gleich sind, so ist doch die Thatsache, dass die Löslichkeit erhöht wird, unbestreitbar.

Die eben erwähnten Versuche wurden alle in der Weise ausgeführt, dass Anilin, resp. die Lösung des indifferenten Stoffes in Anilin, und salzsaures Anilin in verschlossenen Gefässen zunächst einige Zeit auf 60—70° erwärmt wurde; dann wurde das Gefäss in einen auf 25° erwärmten Thermostaten gehängt und nach 48 Stunden wurde eine Probe herausgenommen und analysirt. Da es sich indessen zeigte, dass neue Proben, die nach längerem Stehen genommen wurden, immer mehr und mehr Salzsäure enthielten, während das Gemisch sich dunkel färbte, so wurden noch einige Proben mit pikrinsaurem *p*-Toluidin in *p*-Toluidinlösung genommen. Die Ausführung der Versuche erfolgte in ähnlicher Weise, die Löslichkeiten beziehen sich hier auf 45°. Ich gebe in folgender Tabelle die Versuche mit reinem *p*-Toluidin und mit den Lösungen von Campher und Menthol.

Angewandtes Gemenge	10 g Paratoluidin 4 g Pikrat	10 g Paratoluidin 4 g Pikrat 1.56 g Menthol	10 g Paratoluidin 4 g Pikrat 1.52 g Campher
Gewth. Pikrinsäure in 100 Gewth. *p*-Toluidin gelöst	19.5	24.9	23.7

[1]) H Goldschmidt, Z. f. phys. Chem. 17, 145.

Also auch hier tritt eine starke Erhöhung der Löslichkeit ein. Als ein weiteres Argument für die Annahme, dass Anilinsalze in Anilinlösung in Säure und Base gespalten sind, kann noch Folgendes angeführt werden. Schwache Säuren, wie Benzoësäure, *o*-Toluylsäure etc. vermögen in Anilinlösung und auch in Dimethylanilinlösung Diazoamidobenzol in Amidoazokörper zu verwandeln. Nun hat es sich bei Versuchen über die Löslichkeit solcher Säuren in Dimethylanilin gezeigt, dass bei 25° aus den gesättigten Lösungen nicht ein Salz, sondern die freie Säure auskrystallisirt. Dies zeigte sich z. B. noch bei einer relativ starken Säure, der *p*-Nitrobenzoësäure.

Amsterdam, Universitätslaboratorium.

---

349. Adolf Baeyer: Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.

[Siebzehnte vorläufige Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 16. Juli.)

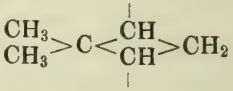
Erster Abschnitt: Ueber α-Pinonsäure.

In der dreizehnten und fünfzehnten Mittheilung [1]) habe ich ein Oxydationsproduct des Pinens — die α-Pinonsäure — beschrieben und Versuche mitgetheilt, welche den Zweck hatten, durch Abbau derselben ihre Constitution zu bestimmen. Das erste Oxydationsproduct der α-Pinonsäure ist die Pinsäure, welche wegen ihrer grossen Beständigkeit einem directen weiteren Abbau durch Oxydation Schwierigkeiten in den Weg legt. Ich habe daher am Schlusse der fünfzehnten Mittheilung vorläufige Versuche erwähnt, welche durch Einführung von Brom und Ersatz desselben durch Hydroxyl zu einer Oxypinsäure führten, von der zu erwarten stand, dass sie leicht der Oxydation zugänglich sein würde. Diese Erwartung hat sich auch bestätigt, und ich lasse deshalb hier die genauere Beschreibung der gebromten Pinsäure und der Oxypinsäure folgen, sowie die Oxydationsproducte der letzteren, den Aldehyd der Norpinsäure und die Norpinsäure selbst.

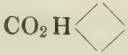
Die Untersuchung hat ergeben, dass die Pinsäure die Gruppe . . . $CH_2 . CO_2H$ enthält, indem es gelang, aus dem Monobromderivat der Säure eine α-Oxysäure darzustellen, welche durch Abspaltung von Kohlensäure in einen Aldehyd und in die zugehörige Säure verwandelt werden konnte. Unter Zugrundelegung der von mir l. c. S. 14 aufgestellten Formel der Pinsäure lassen sich diese Körper

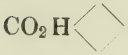
[1]) Diese Berichte **29**, 22, 326.

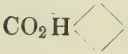
folgendermaassen formuliren, wenn man der Kürze halber die Gruppe des Dimethyltetramethylens

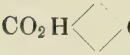


mit dem Zeichen bezeichnet:

 Pinsäure

 Oxypinsäure

 Aldehyd der Norpinsäure

 Norpinsäure.

Experimenteller Theil.

Monobrompinsäure.

Je 30 g bei 110° bis zur Gewichtsconstanz getrocknete Pinsäure wurden fein gepulvert und mit 34.5 g Dreifachbromphosphor in dem von Volhard angegebenen Bromirungsapparat zusammengebracht. Als nach zweistündigem Stehen in der Kälte die Masse dünnflüssig geworden war, wurden allmählich 50 g Brom zugetropft. Hierauf wurde auf dem siedenden Wasserbade erhitzt, bis alles Brom verschwunden war, was 2—3 Stunden dauerte. Das erhaltene Bromid wurde nach Volhard's Vorschrift in siedendes Wasser eingetragen, die Flüssigkeit heiss filtrirt und mit Aether aufgenommen. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt ein Oel, das allmählich krystallinisch erstarrt. Die krystallisirte Bromsäure wurde nicht näher untersucht, da die Reinigung Schwierigkeiten machte.

Oxypinsäure, $C_9H_{14}O_5$.

Zur Darstellung der Oxypinsäure wurde die gebromte Säure drei Stunden mit einer Lösung von 3 Mol. krystallisirtem Barythydrat in dem fünffachen Gewicht Wasser gekocht, aus der abfiltrirten Flüssigkeit das Baryum mit Schwefelsäure genau ausgefällt, die Bromwasserstoffsäure durch kohlensaures Silber entfernt und die filtrirte Flüssigkeit vom gelösten Silber mittels Schwefelwasserstoff befreit. Die nach dem Eindampfen zur Syrupconsistenz auskrystallisirte Oxypinsäure wurde von der dickflüssigen Mutterlauge abgesaugt und aus Wasser umkrystallisirt. Die Ausbeute betrug 36 pCt. der angewandten Pinsäure.

Die Säure schmilzt bei 193—194°, ist in kaltem Wasser schwer löslich und krystallisirt beim Erkalten einer heiss gesättigten Lösung

in dicken Tafeln mit rhombischen Umrissen. In Aether ist sie schwer, in Alkohol leicht löslich, die Analyse ist schon l. c. S. 329 mitgetheilt. Die Titrirung ergab: 0.1601 g Substanz brauchten 15.75 ccm $^1/_{10}$ Normalkalilauge, berechnet für eine zweibasische Säure $C_9H_{14}O_5$: 15.85 ccm. Charakteristisch für die Säure ist, dass Kupferacetat, wie schon l. c. angegeben, in der Kälte keinen Niederschlag, in der Wärme eine beim Abkühlen wieder verschwindende Trübung hervorruft. Die Oxypinsäure ist gegen Salpetersäure sehr beständig, von Chromsäure wird sie zu Norpinsäure unter Entwicklung von Kohlensäure oxydirt. Bleisuperoxyd giebt den Aldehyd der Norpinsäure.

Aldehyd der Norpinsäure.

Liebig und Wöhler haben die Harnsäure mit Bleisuperoxyd zu Allantoïn, dem Diureïd des Halbaldehyds der Oxalsäure, oxydirt. Liebig[1]) hat viel später die Aepfelsäure durch Kochen mit Braunstein in wässriger Lösung in Aldehyd verwandelt. Der letztere Vorgang ist wohl so zu interpretiren, dass auch zunächst der Halbaldehyd der Malonsäure entsteht, welcher dann bei der Temperatur des siedenden Wassers in Kohlensäure und Aldehyd zerfällt.

In analoger Weise giebt nun die Oxypinsäure beim Kochen der wässrigen Lösung mit Bleisuperoxyd neben Kohlensäure den Aldehyd der Norpinsäure, wodurch der strenge Beweis geliefert ist, dass in der Pinsäure die Gruppe . . . $CH_2 . CO_2H$ enthalten ist. Voraussichtlich dürfte übrigens diese Methode der Ueberführung einer α-Oxysäure in eine Aldehydsäure allgemeinerer Anwendung fähig sein.

31 g Oxypinsäure wurden in der zehnfachen Menge Wasser gelöst, 20 g Eisessig hinzugefügt, um die Bildung von Bleisalzen zu verhindern, und dann unter Erwärmen auf dem Wasserbad im Verlauf von $^1/_2$ Stunde 74 g Bleisuperoxyd in kleinen Portionen zugesetzt. Bei jedem Zusatz tritt ein starkes Aufschäumen ein, das sich noch kurze Zeit fortsetzt. Nach dem Aufhören der Gasentwicklung wurde die Flüssigkeit abgesaugt, das Blei durch Schwefelsäure genau ausgefällt und nach dem Zusatz von Ammonsulfat mit Aether extrahirt. Nach dem Verdunsten desselben hinterblieb ein essigsäurehaltiges, dickes, in Wasser leicht lösliches Oel, das keine Neigung zum Krystallisiren zeigte. Da es sich ferner ergab, dass die Substanz sehr veränderlich ist, wurde kein Versuch gemacht, sie zu analysiren, sondern ihre Zusammensetzung aus der des leicht krystallisirenden Semicarbazons erschlossen.

Semicarbazon des Halbaldehydes der Norpinsäure.

Bringt man die Substanz in wässriger Lösung mit salzsaurem Semicarbazid und essigsaurem Kali zusammen, so tritt sehr bald eine

[1]) Ann. d. Chem. 113, 15.

Ausscheidung von Krystallen ein. Beim Umkrystallisiren derselben aus heissem Wasser scheidet sich das Semicarbazon in concentrisch gruppirten Tafeln aus, welche bei 188—189° unter Gasentwicklung schmelzen. Die Analyse ergab für die Formel $C_9H_{15}N_3O_3$ stimmende Zahlen:

Ber. Procente: C 50.70, H 7.04.
Gef. » » 50.56, » 7.06.

Hieraus ergiebt sich für die Aldehydsäure nach folgender Gleichung die Zusammensetzung:

$$C_9H_{15}N_3O_3 + H_2O = C_8H_{12}O_3 + CON_3H_5.$$

Aldehydsäure.

Dass die Säure eine Aldehyd- und keine Ketonsäure ist, geht daraus hervor, dass Chromsäuremischung und Kaliumpermanganat schon in der Kälte sofort die zugehörige zweibasische Säure erzeugen, und dass sie ammoniakalisches Silber unter Bildung eines Spiegels reducirt. Ein weiterer Beweis für das Vorhandensein einer Aldehydgruppe würde die Bildung einer Nitrilsäure durch Behandlung des Oxims mittels Essigsäureanhydrid sein. Es wurde in der That auf diesem Wege eine geringe Menge einer krystallisirten Säure erhalten, welche sich wie eine Nitrilsäure der Norpinsäure verhielt. Indessen wurde diese Reaction nicht weiter verfolgt, weil die obigen Beweise für die Aldehydnatur als ausreichend erschienen.

Norpinsäure.

Die Oxypinsäure wird von Chromsäure zu Norpinsäure oxydirt, indessen ist die Ausbeute nicht besonders gut. Fast quantitativ wird sie gewonnen, wenn man die Aldehydsäure mit Permanganat oxydirt. Die vom Bleisulfat abfiltrirte, noch Essigsäure haltende Lösung der Aldehydsäure, welche bei der Darstellung der letzteren erhalten wird, versetzt man mit einem Ueberschuss von Soda und fügt dann tropfenweise eine 4procentige Permanganatlösung bis zur bleibenden Färbung hinzu. Nach Entfernung des überschüssigen Permanganats durch Holzgeist wird die abfiltrirte Flüssigkeit unter Zusatz von Salzsäure zur Trockne verdampft und die Salzmasse im Soxhlet'schen Apparat mit Aether extrahirt. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung scheiden sich grosse, kurz prismatische Krystalle ab. Die Mutterlauge gab weitere Mengen, die durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt wurden.

Die Norpinsäure schmilzt bei 173—175°, sublimirt aber schon wenig über 100° in Nadeln, destillirt in kleinen Mengen unzersetzt, löst sich leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser, nicht ganz leicht in Aether und Chloroform, dagegen leicht in Essigäther.

Die Analyse führte zu der Formel $C_8H_{12}O_4$:

Ber. Procente: C 55.81, H 6.98.
Gef. » » 55.67, » 7.04.

Bei der Titrirung erforderten 0.1065 g zur Neutralisation 12.3 ccm einer $^1/_{10}$ Normalkalilauge, für eine zweibasische Säure $C_8H_{12}O_4$ ber. 12.4 ccm.

Gegen Kupferacetat verhält sich die Norpinsäure ähnlich wie die Pinsäure, indem schon in der Kälte ein kleisterartiger, blaugrüner Niederschlag entsteht, der beim Kochen pulverig, aber nicht deutlich krystallinisch wird, während die α-Pinonsäure in der Kälte nicht sofort, jedoch beim Erwärmen in nicht zu verdünnter Lösung, grosse, mit blossem Auge erkennbare, blaugrüne Nadeln liefert. Hiernach ist die frühere Angabe, dass die α-Pinonsäure keine charakteristischen Salze liefert, zu corrigiren. Kocht man eine ammoniakalische Lösung der Norpinsäure ein, bis der Geruch nach Ammoniak verschwunden, so entsteht auf Zusatz von Silbernitrat ein amorpher, weisser Niederschlag. Das Filtrat giebt beim starken Einkochen im Reagensrohr einen weissen, am Glase haftenden Ueberzug, der, unter dem Mikroskop betrachtet, aus kurzen, concentrisch gruppirten Nadeln zusammengesetzt ist. Beim Kochen mit Acetylchlorid liefert die Säure kein Anhydrid. Gegen Oxydationsmittel ist die Norpinsäure ebenso beständig wie die Pinsäure. Dagegen liefert sie bei der Bromirung nach der Volhard'schen Methode eine bromirte Säure, deren schon in Angriff genommenes Studium aller Wahrscheinlichkeit nach einen definitiven Aufschluss über die Constitution dieser Körpergruppe liefern wird. Ueber das Resultat dieser Untersuchung werde ich demnächst berichten.

Die Norpinsäure ist wahrscheinlich identisch mit einer Säure $C_8H_{12}O_4$ vom Schmp. 173—174°, welche Georg Wagner[1]) durch Behandlung seiner Pinononsäure mit Bromnatron erhalten hat.

Zweiter Abschnitt: Pinoylameisensäure.

In den bei der Darstellung der α-Pinonsäure abfallenden Mutterlaugen, sowie in den letzten Krystallisationen dieser Säure hat Hr. Villiger eine neue, leichter lösliche Säure aufgefunden, welche durch eine charakteristische, leicht krystallisirende und schwer lösliche Kaliumbisulfitverbindung von den begleitenden Säuren getrennt werden kann. Dieselbe leitet sich von der α-Pinonsäure in der Weise ab, dass das am Carbonyl befindliche Methyl zu Carboxyl oxydirt ist, oder, mit anderen Worten, sie ist die α-Ketonsäure eines Methylketons. Es geht dies in unzweifelhafter Weise aus folgenden zwei Reactionen hervor.

Die neue Säure liefert bei der Oxydation unter Kohlensäureabspaltung Pinsäure, ebenso wie die Pinonsäure dies unter Abspaltung der Methylgruppe thut.

---

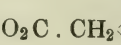
[1]) Diese Berichte 29, 882.

Die neue Säure erleidet ferner durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure eine Umlagerung in eine Lactonsäure, welche zu dem unter gleichen Umständen entstehenden Umlagerungsproduct der α-Pinonsäure in derselben Beziehung steht, wie eine α-Ketonsäure zu einem Methylketon. Beide Säuren tragen den Charakter einer α-Ketonsäure in ausgeprägter Weise an sich.

Da die neue Säure eine von der Pinsäure abgeleitete α-Ketonsäure ist, werde ich sie Pinoylameisensäure nennen:

α-Pinonsäure: $HO_2C . CH_2$$COCH_3$,

Pinsäure: $HO_2C . CH_2$ CO_2H,

Pinoylameisensäure: $HO_2C . CH_2$  $CO . CO_2H$.

Die Bildung der Pinsäure durch Oxydation sowohl der α-Pinonsäure als auch der Pinoylameisensäure ist durch diese Zusammenstellung ohne Weiteres verständlich. Die Umlagerung der Pinoylameisensäure werde ich erst weiter unten besprechen.

Pinoylameisensäure.

Da die Natur der Oxydationsproducte des Pinens sehr von den Bedingungen bei der Operation abzuhängen scheint, soll zunächst eine Darstellung der α-Pinonsäure beschrieben werden, bei welcher eine reichliche Bildung von Pinoylameisensäure beobachtet worden ist.

Eine 30° warme Lösung von 350 g Permanganat in 8 L. Wasser wurde mit 150 g der bei 154—157° siedenden Fraction von französischem Terpentinöl in einer Flasche durch Hin- und Herrollen umgeschüttelt, bis das Permanganat entfärbt war, wozu $1\frac{1}{2}-2$ Stunden erforderlich waren. Die Temperatur stieg dabei bis gegen 40°. Die abgesaugte Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure beinahe neutralisirt und auf $\frac{1}{10}$ des Volums eingedampft.

Das durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zu der vollständig erkalteten Flüssigkeit in Freiheit gesetzte Säuregemisch wurde mit Aether ausgeschüttelt, das Extract mit wenig Wasser und Natriumbicarbonat behandelt, vom abgeschiedenen nopinsauren Natron (1 pCt. des Pinens) abfiltrirt und die Flüssigkeit durch anhaltendes Ausschütteln mit Aether von neutralen Producten befreit (10 pCt. des Pinens). Das Säuregemisch wurde darauf noch einmal durch Ansäuern und Ausäthern isolirt (50 pCt. des Pinens).

Diese Rohsäure wurde nun mit etwas Wasser und so viel Kaliumcarbonat behandelt, bis eine Probe beim Ausäthern ein gut krystallisirendes Extract gab, da neben der α-Pinonsäure stärkere Säuren vorhanden sind, welche das Krystallisiren derselben verhin-

dern. Unter diesen stärkeren Säuren wurde nun die Pinoylameisensäure gefunden.

Zur Gewinnung der α-Pinonsäure wurde die nach dem Zusatz von Kaliumcarbonat zu einem Brei von Pinonsäurekrystallen erstarrte Masse abgesaugt und das Filtrat mehrmals mit Aether ausgezogen. Die Pinonsäure wurde schliesslich im Vacuum destillirt und aus Wasser umkrystallisirt.

Zur Darstellung der Pinoylameisensäure wurde die eben erwähnte Lösung von Kalisalzen nach dem Ansäuern mit Aether extrahirt und das syrupförmige Extract mit so viel einer in der Kälte gesättigten Lösung von Kaliumbisulfit unter Umrühren versetzt, dass auf weiteren Zusatz die Masse nicht mehr fester wurde, was durch Probiren ermittelt werden muss. Der so erhaltene Kuchen der Bisulfitverbindung wurde mehrmals mit Aether und dann mit Chloroform zerrieben und abgesaugt, dann in Wasser gelöst und mit so viel einer heissen concentrirten Lösung von Barythydrat versetzt, bis die Flüssigkeit Baryt gelöst enthielt. Hierbei wird die schweflige Säure der Bisulfitverbindung vollständig schon in der Kälte als Baryumsulfit gefällt und die Pinoylameisensäure in Freiheit gesetzt. Diese Methode zur Zersetzung von Bisulfitverbindungen wird vielleicht auch in anderen Fällen gute Dienste leisten. Nach Ausfällung des grössten Theils des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure wurde die abfiltrirte Flüssigkeit bis auf ein kleines Volum eingedampft, in der Kälte mit Salzsäure stark angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherischen Auszüge wurden darauf mit wenig Wasser von jeder Spur Salzsäure befreit und der Aether verjagt. Der Rückstand krystallisirte auf Zusatz von wenig Wasser in Berührung mit einer Spur Pinoylameisensäure sehr bald, aber nur zum Theil. Die syrupförmige, noch viel Pinoylameisensäure enthaltende Mutterlauge wurde auf Homoterpenoylameisensäure verarbeitet. Bei einer Wiederholung der Darstellung der Säure wird es sich wahrscheinlich empfehlen, das syrupförmige Säuregemisch, welches man nach Entfernung der neutralen Substanzen erhält, direct durch Zusatz von Kaliumbisulfit von der Pinonsäure zu trennen. Was die Ausbeute an Pinoylameisensäure betrifft, so steht sie nicht viel hinter der an Pinonsäure zurück. Genauere Angaben können indessen nicht gemacht werden, weil die besten Methoden zur Isolirung dieser leicht löslichen und leicht veränderlichen Substanz erst nach vielen Versuchen aufgefunden wurden.

Zur vollständigen Reinigung der Pinoylameisensäure wurden die Krystalle aus Wasser umkrystallisirt und zur Entfernung einer geringen Menge der durch Umlagerung entstandenen Homoterpenoylameisensäure in Aether gelöst, worin letztere fast unlöslich ist.

Die Pinoylameisensäure ist in heissem Wasser fast in jedem Verhältniss löslich und krystallisirt nach dem Erkalten einer concentrirten Lösung bei längerem Stehen in dünnen Blättern aus, die auch in kaltem Wasser viel leichter löslich sind als α-Pinonsäure. Leicht in Aether und Essigäther, schwer in Chloroform löslich, aus dem sie umkrystallisirt werden kann. Der Schmelzpunkt konnte nicht ganz scharf bestimmt werden, er liegt zwischen 78 und 80°.

Die Analyse der bei 110° getrockneten Säure lieferte für die Formel $C_{10}H_{14}O_5$ stimmende Zahlen:

Ber. Proc.: C 56.07, H 6.54.
Gef. » » 56.08, » 6.78.

Bei der Titrirung verhielt sich die Säure wie eine Lactonsäure und zwar ebenso wie die umgelagerte Säure. Ich werde bei der Besprechung der letzteren auf diesen auffallenden Umstand zurückkommen.

Salze der Pinoylameisensäure.

Das charakteristischste Salz dieser Säure ist das Monosilbersalz, welches sich direct auf Zusatz von Silbernitrat zu einer mässig concentrirten Lösung der Säure in schönen, glänzenden, lichtbeständigen Blättern ausscheidet, die Aehnlichkeit mit Silberacetat haben.

Die Analyse führte zu der Formel $C_{10}H_{13}AgO_5$.

Ber. Proc.: Ag 33.64.
Gef. » » 33.57.

Da die Säure bei der Titrirung das Verhalten einer Lactonsäure zeigt, wurde zur Darstellung eines Disilbersalzes die Säure mit Ammoniak oder Kalkmilch oder Calciumcarbonat gekocht. In allen Fällen schied sich ein weisser pulvriger Niederschlag ab, der viel weniger lichtbeständig ist als das obige Salz und nahezu, aber nicht ganz, soviel Silber enthielt, wie einem Salz mit zwei Atomen Silber entspricht. Es geht daraus hervor, dass die Säure zweibasich ist, es bleibt aber unentschieden, ob das Salz die Formel $C_{10}H_{12}Ag_2O_5$ oder $C_{10}H_{12}Ag_2O_5 + H_2O$ hat.

Ber. f. $C_{10}H_{12}Ag_2O_5$	Procente:	C 28.04,	H 2.81,	Ag 50.46.
» » $C_{10}H_{14}Ag_2O_6$	»	» 26.91,	» 3.15,	» 48.43.
Gef. (NH_3)	»	» 28.60,	» 3.18,	» 48.40.
» »	»	» —,	» —,	» 49.91.
» (CaO)	»	» 28.49,	» 3.12,	» 49.65.
» ($CaCO_3$)	»	» —,	» —,	» 47.89.

Mit Kupferacetat giebt die Säure weder in der Kälte noch in der Wärme einen Niederschlag. Bei längerem Kochen scheidet sich Kupferoxydul ab, was eine allgemeine Eigenschaft der α-Ketonsäuren zu sein scheint.

Ketoneigenschaften der Pinoylameisensäure.

Bringt man krystallisirte Pinoylameisensäure mit Kaliumbisulfitlösung zusammen, so lösen sich die Krystalle im ersten Augenblick, darauf erstarrt die Masse aber sofort zu einem festen weissen Brei, der aus concentrisch gruppirten Nadeln zusammengesetzt ist. Natriumbisulfit löst die Säure ebenso leicht zu einer klaren Flüssigkeit, die nach kurzer Zeit zu einem Brei von weissen Blättchen gesteht, indessen ist diese Verbindung viel leichter löslich und eignet sich daher nicht zur Abscheidung der Säure. Bei der Darstellung ist schon erwähnt, dass diese Bisulfitverbindungen von überschüssigem Barythydrat schon in der Kälte vollständig zersetzt werden.

Die Säure bildet ferner ein Oxim, das aber wegen seiner leichten Löslichkeit nicht näher untersucht wurde. Dagegen ist das Phenylhydrazon leicht zu handhaben.

Phenylhydrazon der Pinoylameisensäure.

Als 1 g der Säure in 5 g Wasser gelöst mit einer Lösung von 0.5 g Phenylhydrazin in 2 g 50 procentiger Essigsäure versetzt wurde, schied sich momentan ein bald krystallisirendes Oel ab. Durch Ausspritzen der methylalkoholischen Lösung mit Wasser erhält man es als ein hellgelbes, aus concentrisch gruppirten flachen Prismen gebildetes Pulver, welches bei 192.5° unter Gasentwicklung schmilzt. Die Analyse führte zu der Formel $C_{16}H_{20}N_2O_4$.

Ber. Procente: N 9.21.
Gef. » » 9.32.

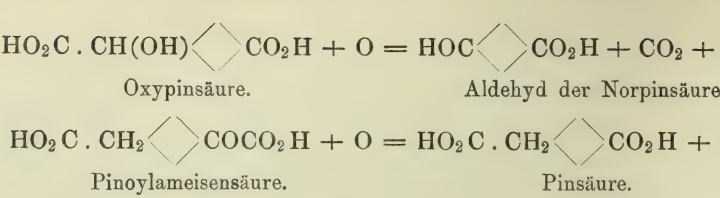
Bei der Titrirung verhält sich das Phenylhydrazon wie eine zweibasische Säure, woraus hervorgeht, dass die Ketongruppe die Ursache des lactonartigen Verhaltens der freien Säure ist.

0.2100 g Substanz brauchten 13.65 ccm einer $^1/_{10}$ Normalkalilauge.

Ber. f. einbasische Säure 6.91 ccm
» » zweibasische » 13.82 »

Oxydation der Pinoylameisensäure zu Pinsäure.

Nachdem jetzt bewiesen ist, dass die Pinoylameisensäure eine zweibasische Ketonsäure ist, muss noch die α-Stellung der Carbonylgruppe nachgewiesen werden. Man begegnet hier allerdings der Schwierigkeit, dass beständige α-Ketonsäuren, wie z. B. die α-Ketoglutarsäure und α-Ketoadipinsäure, wenigstens so viel mir bekannt, noch nicht dargestellt worden sind. Als Mittel zum Nachweis der α-Stellung der Ketongruppe habe ich mich hier wieder des Bleisuperoxyds bedient. Da α-Oxysäuren damit Aldehyde geben, muss eine α-Ketosäure eine Säure von derselben Basicität liefern.



Oxypinsäure. Aldehyd der Norpinsäure.

Pinoylameisensäure. Pinsäure.

Dies ist nun auch der Fall:

2 g Pinoylameisensäure wurden mit 20 ccm Wasser und 2.3 g Eisessig gelöst und 4.5 g Bleisuperoxyd bei Wasserbadtemperatur in kleinen Portionen eingetragen, wobei starkes Aufschäumen eintrat. Nach einer halben Stunde wurde filtrirt, das Blei mit Schwefelwasserstoff entfernt und zur Trockne eingedampft. Die aus Wasser umkrystallisirte Säure schmolz bei 90—100° und zeigte bei der Analyse die Zusammensetzung der Pinsäure $C_9H_{14}O_4$:

Analyse: Ber. Procente: C 58.06, H 7.53.
Gef. » » 57.98, » 7.75.

0.2536 g erforderten zur Neutralisation 27.0 ccm $^1/_{10}$ Normalkalilauge, ber. für eine zweibasische Säure $C_9H_{14}O_4$, 27.27 ccm.

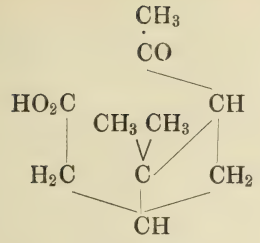
Da diese Säure bei dem Mangel einer charakteristischen Eigenschaft der Pinsäure mit dieser isomer sein konnte, wurde sie nach der oben gegebenen Vorschrift in Oxypinsäure verwandelt. Diese zeigte den Schmp. 192—193° (oben angegeben 193—194°) und erwies sich in allen Stücken als identisch mit Oxypinsäure. Bei der Oxydation der Pinoylameisensäure mit Bleisuperoxyd entsteht also Kohlensäure und Pinsäure.

Andere Oxydationsmittel wie Permanganat, Chromsäuregemisch, Kalischmelze, unterbromige Säure, scheinen auch Pinsäure zu geben. Rauchende Salpetersäure verwandelt dagegen, wie weiter unten gezeigt werden wird, die Pinoylameisensäure in Oxalsäure und Terpenylsäure.

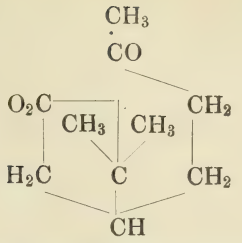
Zum Schlusse dieses Kapitels sei noch bemerkt, dass bei der Darstellung der Brompinsäure aus der Pinsäure, welche aus Pinoylameisensäure entsteht, als Nebenproduct ein in Nadeln krystallisirender, bromhaltiger, in heissem Wasser, aber nicht in Carbonaten löslicher Körper erhalten wurde, der wahrscheinlich seinen Ursprung einer Umlagerung verdankt.

Umlagerung der Pinoylameisensäure in Homoterpenoylameisensäure.

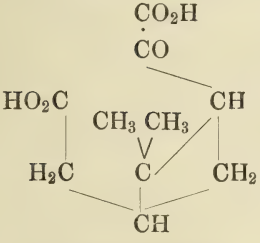
Die Umlagerung der Pinoylameisensäure beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure erfolgt genau in demselben Sinne wie die der Pinonsäure, wie folgende Zusammenstellung zeigt, in der ich dem Keton $C_{10}H_{16}O_3$ von Wallach den leicht verständlichen Namen: Homoterpenylsäuremethylketon gebe:



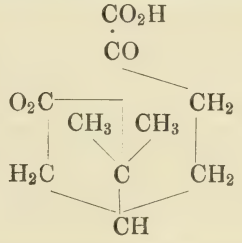
α-Pinonsäure



Homoterpenylsäuremethylketon.



Pinoylameisensäure



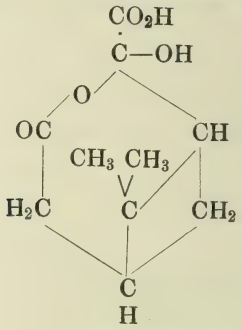
Homoterpenoylameisensäure.

Die Umlagerung der Pinoylameisensäure erfolgt viel leichter als die der Pinonsäure, schon kurzes Aufkochen mit sehr verdünnter Schwefelsäure genügt. Nachdem ferner constatirt war, dass reine Pinoylameisensäure ganz glatt ein mit grossem Krystallisationsvermögen begabtes Umlagerungsproduct giebt, wurden die Mutterlaugen von der Darstellung dieser Säure als Ausgangsmaterial benutzt. Als diese mit 10 Theilen einer 10 procentigen Schwefelsäure eine halbe Stunde gekocht waren, schied Ammonsulfat den grössten Theil des Umlagerungsproductes in Form von Blättern aus der Flüssigkeit ab, die zur Reinigung nur mit wenig Wasser gewaschen und daraus umkrystallisirt zu werden brauchten. Die ursprüngliche Mutterlauge lieferte bei mehrmaliger Extraction mit Chloroform ein Oel, welches auf Zusatz von Aether weitere Mengen der Substanz abschied. Die Ausbeute betrug etwa 50 pCt. der syrupförmigen Mutterlauge. Die Homoterpenoylameisensäure schmilzt bei 126—129°. Sie ist leicht in heissem, schwerer in kaltem Wasser löslich und krystallisirt daraus in Prismen. Charakteristisch ist die Schwerlöslichkeit in Aether. Aus warmem Chloroform, in welchem sie in der Kälte sehr schwer löslich ist, krystallisirt sie in Blättern. Die Substanz besitzt nach der Analyse dieselbe Zusammensetzung wie die Pinoylameisensäure, $C_{10}H_{14}O_5$:

Analyse: Ber. Procente: C 56.07, H 6.54.
Gef. » » 55.81, » 6.57.

Bei der Titrirung verhält sich die Säure, wie zu erwarten war, wie eine einbasische Lactonsäure. Höchst auffallender Weise thut dies die Pinoylameisensäure ganz ebenso, obgleich nicht leicht einzu-

sehen ist, wie bei der angenommenen Constitution ein Lactonring gebildet werden kann. Da möglicher Weise in der Pinoylameisensäure ein lactidartiger Ring enthalten sein konnte, wurde zunächst versucht, ob aus der Schmelzpunktserniedrigung der Eisessiglösung ein verschiedenes Molekulargewicht der beiden isomeren Säuren abzuleiten ist. Das Resultat war aber ein negatives, und es bleibt daher kaum etwas anderes übrig, als anzunehmen, dass in der freien Pinoylameisensäure ein ε-Lactonring vorhanden ist, welcher bei der Bildung des zweibasischen Phenylhydrazons gesprengt wird:



Pinoylameisensäure.

Interessant wäre es, in dieser Beziehung das Verhalten der α-Keto-Glutar- und Adipinsäure kennen zu lernen.

Titrirung der Pinoylameisensäure und der Homoterpenoylameisensäure auf 1 g Substanz umgerechnet. Die Zahlen bedeuten ccm $^1/_{10}$ Normalkalilauge.

	Pinoyl-ameisensäure	Homo-terpenoyl-ameisensäure	Theorie
Directe Titrirung in der Kälte .	45.69	46.44	46.73
Zurücktitrirt nach einstündigem Stehen mit überschüssiger $^1/_{10}$-Normalkalilauge	79.89	80.81	—
Zurücktitrirt nach $^1/_2$stündigem Erhitzen auf dem Wasserbad mit $^1/_{10}$ Normalkalilauge	92.53	91.24	93.46

Die Homoterpenoylameisensäure verhält sich gegen Kupferacetat wie die Pinoylameisensäure. Mit Silbernitrat giebt sie kein Silbersalz, auch nach Neutralisation mit Ammoniak wurde keine Ausscheidung bemerkt. Die Ketonnatur der Sänre ergiebt sich aus Folgendem: Sie löst sich ebenso leicht wie ihr Isomeres in Kaliumbisulfit, giebt aber keine feste Verbindung. Mit essigsaurem Phenylhydrazin entsteht sofort eine ölige Fällung, die nicht zum Krystallisiren ge-

bracht werden konnte. Ueberschüssiges Hydroxylamin liefert eine krystallinische Ausscheidung, die als das Hydroxylaminsalz eines Oxims erkannt wurde.

2 g Säure und 20 g Wasser wurden mit einer Lösung von 4 Mol. salzsaurem Hydroxylamin und Kaliumacetat einige Stunden stehen gelassen, worauf die ganze Flüssigkeit zu einem Brei von haarfeinen Nadeln erstarrte. Diese wurden abgesaugt, in Methylalkohol gelöst und mit Aether gefällt. Die Substanz schmilzt bei circa 170° unter stürmischer Gasentwicklung, ist leicht in Wasser, schwer in Alkohol, nicht in Aether löslich.

Die Analyse stimmt für die Formel:

$$C_{10}H_{18}N_2O_6 = C_{10}H_{15}NO_5 + NH_3O.$$

Analyse: Ber. Procente: C 45.80, H 6.87, N 10.69.
Gef. » » 45.65, » 7.06, » 10.76.

Die α-Stellung der Ketongruppe ergiebt sich aus dem Verhalten gegen Bleisuperoxyd.

Homoterpenylsäure.

Die Homoterpenoylameisensäure wird von rauchender Salpetersäure und von Bleisuperoxyd zu Homoterpenylsäure und Kohlensäure oxydirt. Zur Darstellung der Homoterpenylsäure eignet sich am besten die Behandlung mit Bleisuperoxyd, welche aber nur bei Anwesenheit von Schwefelsäure glatt verläuft. 5 g der Säure wurden in 200 ccm Wasser gelöst, 25 ccm einer 25 procentigen Schwefelsäure hinzugegeben und auf dem siedenden Wasserbad im Ganzen 25 g Bleisuperoxyd in kleinen Portionen eingetragen, wobei jedesmal starke Kohlensäureentwicklung eintrat. Die Operation dauerte etwa 1/4 Stunde. Die abgesaugte und mit Ammonsulfat gesättigte Flüssigkeit wurde mit Aether extrahirt. Das Extract erstarrte krystallinisch und wurde durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt.

Rauchende Salpetersäure wirkt in der Kälte nicht auf Homoterpenoylameisensäure ein. Bei 60° tritt eine heftige von Gasentwicklung begleitete Reaction ein. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde die Salpetersäure durch Abdampfen in einer flachen Schale vollständig entfernt, dann zur Beseitigung von Spuren von Oxalsäure mit etwas Kalkmilch gekocht, filtrirt, stark eingeengt und nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit Aether extrahirt und mehrmals aus Wasser umkrystallisirt. Die so erhaltene Säure war vollständig mit der mittels Bleisuperoxyd bereiteten identisch, nur zeigte sie bei der Analyse ein geringes Minus im Kohlenstoffgehalt, was wahrscheinlich der Beimengung einer geringen Menge von Terpenylsäure zuzuschreiben ist, da ja auch Spuren von Oxalsäure bei der Darstellung auftreten, während

zur Bildung von Homoterpenylsäure nur Kohlensäure abgespalten werden darf.

Die Homoterpenylsäure ist in heissem Wasser leicht, in kaltem ziemlich schwer löslich und krystallisirt daraus in grossen glänzenden Prismen, die nach dem Trocknen bei 110° bei 98 — 101° schmelzen. Nach dem Umkrystallisiren aus Aether, in dem sie ziemlich schwer löslich ist, schmilzt sie, bei 110° getrocknet, bei 100 — 102.5°. In Chloroform ist sie leicht löslich.

Die Analyse stimmt für die Formel $C_9 H_{14} O_4$. Probe I ist mit Bleisuperoxyd, Probe II mit Salpetersäure dargestellt.

Analyse: Ber. Procente: C 58.06, H 7.53.
Gef. » » 58.16, 57.68, » 7.70, 7.57.

Die Homoterpenylsäure ist eine so schöne, leicht krystallisirende und verhältnissmässig hoch schmelzende Substanz, dass Wallach und Tiemann, welche sich vergeblich bemüht haben, dieselbe durch Oxydation ihres Methylketons zu erhalten, dieselbe nicht hätten übersehen können. Ich habe diese Versuche wiederholt und ebenso wie diese Autoren nur Syrupe erhalten. Man muss daher entweder annehmen, dass das Methylketon an einer anderen Stelle oxydirt wird, da einmal gebildete Homoterpenylsäure unter den eingehaltenen Bedingungen beständig ist, oder dass die Umlagerung der Pinoylameisensäure nicht in demselben Sinne erfolgt, wie die der α-Pinonsäure, was sehr unwahrscheinlich ist.

Die Homoterpenylsäure steht in derselben Beziehung zur Adipinsäure, wie die Terpenylsäure zur Glutar- und die Terebinsäure zur Bernsteinsäure. Es ist beachtenswerth, dass die eigenthümliche Gesetzmässigkeit in den Schmelzpunkten der Bernsteinsäurereihe auch bei den davon abgeleiteten Lactonsäuren wiederkehrt:

	Schmp.		Schmp.
Bernsteinsäure	182°	Terebinsäure.	174°
Glutarsäure	97.5°	Terpenylsäure	90°
Adipinsäure	148°	Homoterpenylsäure . .	102.5°

Die Lactonnatur der Homoterpenylsäure geht aus den Resultaten der Titrirung hervor: 0.1967 g Substanz erforderten in der Kälte 10.25 ccm, in der Wärme beim Zurücktitriren 21.15 ccm $^1/_{10}$ Normalkalilauge, ber. 10.58 und 21.15 ccm.

Die Säure wirkt nicht auf Phenylhydrazin. Die Salze zeigen keine bemerkenswerthen Eigenschaften, das Barytsalz der Diahomoterpenylsäure ist z. B. ein Gummi, während das diaterpenylsaure Baryum bekanntlich leicht krystallisirt.

Vergleichung der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Pinoylameisensäure und Homoterpenoylameisensäure.

Bleisuperoxyd wirkt auf die beiden isomeren α-Ketonsäuren in ganz gleicher Weise unter Abspaltung von Kohlensäure ein, indem die isomeren Säuren Pinsäure und Homoterpenylsäure entstehen:

$$\underset{\text{Pinoylameisensäure}}{C_{10}H_{14}O_5} + O = \underset{\text{Pinsäure}}{C_9H_{14}O_4} + CO_2$$

$$\underset{\text{Homoterpenoylameisensäure}}{\text{Homo-}} \qquad \underset{\text{Homoterpenylsäure}}{\text{Homo-}}$$

Rauchende Salpetersäure oxydirt die beiden isomeren Säuren dagegen in verschiedener Weise, indem sie die Homoterpenoylameisensäure ebenso wie das Bleisuperoxyd in Kohlensäure und Homoterpenylsäure zerlegt, während die Pinoylameisensäure unter Sprengung des Ringes in Oxalsäure und Terpenylsäure gespalten wird:

$$\underset{\text{Homoterpenoylameisensäure}}{C_{10}H_{14}O_5} + O = \underset{\text{Homoterpenylsäure.}}{C_9H_{14}O_4} + CO_2$$

$$\underset{\text{Pinoylameisensäure}}{C_{10}H_{14}O_5} + 3O = \underset{\text{Terpenylsäure.}}{C_8H_{12}O_4} + C_2H_2O_4$$

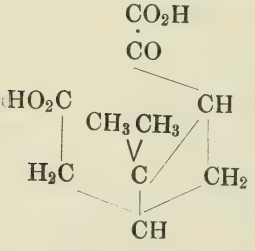
5 g fein gepulverte Pinoylameisensäure wurden unter Eiskühlung in kleinen Portionen in 50 g rauchende Salpetersäure eingetragen, wobei nur eine geringe Gasentwicklung stattfand. Die Lösung enthielt gleich im ersten Augenblick reichlich Oxalsäure, zeigte dabei aber noch gegen Phenylhydrazin Ketonreaction, so dass vielleicht zunächst eine Spaltung der Säure in Oxalsäure und eine Ketonsäure erfolgt. Nach 2 stündigem Stehen wurde die Temperatur allmählich auf 70° gesteigert, wobei sich von 60° an eine starke Entwicklung von rothen Dämpfen einstellte. Gleichzeitig verschwand die Ketonreaction.

Nach dem Verdünnen mit Wasser und Verjagen der Salpetersäure durch Eindampfen in einer flachen Schale hinterblieb ein farbloser Syrup, der Krystalle von Oxalsäure ausschied und bei Berührung mit Terpenylsäure vollständig erstarrte. Zur Entfernung der Oxalsäure wurde mit Kalkmilch alkalisch gemacht, abfiltrirt, eingedampft und nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit Aether extrahirt. Das Extract enthielt Terpenylsäure neben wenig Terebinsäure, die nach Tiemann's Vorgang durch Behandlung mit Chloroform, in dem sie schwer löslich ist, entfernt wurde. Die Terebinsäure schmolz bei 174°, die lufttrockene, krystallwasserhaltige Terpenylsäure bei 55—58°, nach anhaltendem Trocknen bei 105° dagegen bei 88—90°, entsprechend dem Verhalten der Terpenylsäure. Die Analyse stimmte mit der Formel der Terpenylsäure $C_8H_{12}O_4$.

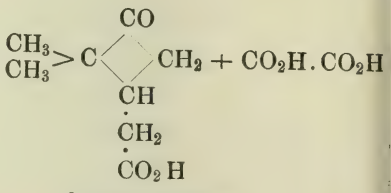
Ber. Procente: C 55.81, H 6.98.
Gef. » » 55.90, » 7.27.

Die Terpenylsäure gab ferner nach dem Kochen mit überschüssigem Barytwasser die charakteristischen Krystalle des diaterpenylsauren Baryums.

Da die mit der Pinoylameisensäure isomere Homoterpenoylameisensäure unter ganz gleichen Bedingungen fast reine Homoterpenylsäure giebt, so kann die Bildung der Terpenylsäure nicht auf vorhergehender Bildung von Homoterpenylsäure beruhen. Zur Erklärung der auffallenden Verschiedenheit im Verhalten der beiden isomeren Säuren gegen Salpetersäure kann man annehmen, dass der der α-Ketongruppe benachbarte tertiäre Wasserstoff in der Pinoylameisensäure beweglich ist, während in der Homoterpenoylameisensäure neben der Ketongruppe ein beständiges Methylen steht. Unter dieser Voraussetzung erscheint das verschiedene Verhalten leicht verständlich, wie die folgende Zusammenstellung der Formeln zeigt.

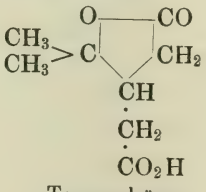


Pinoylameisensäure

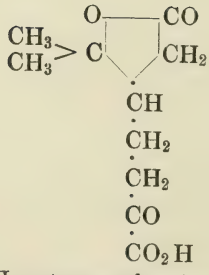


hypothet. Keton

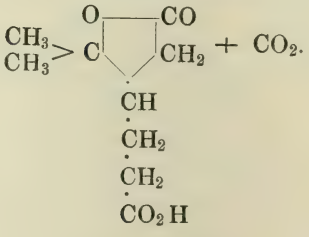
Hypothetisches Keton + O =



Terpenylsäure.



Homoterpenoylameisensäure.



Homoterpenylsäure

Zum Schluss danke ich Hrn. Dr. Villiger für die gewohnte treffliche Unterstützung.

350. Adolf Baeyer: Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.

[Achtzehnte vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 16. Juli.)

Victor Villiger: Ueber die Nopinsäure.

In der dreizehnten Mittheilung[1]) ist unter den Oxydationsproducten des französischen Terpentinöls eine Säure erwähnt, die mit α-Pinonsäure isomer ist, aber keine Ketongruppe enthält. Diese Säure, welche den Namen Nopinsäure erhielt, ist hauptsächlich durch die Schwerlöslichkeit ihrer Alkalisalze charakterisirt, die auch ihre Isolirung aus dem rohen Oxydationsproduct ermöglichte. Die nachfolgenden Versuche wurden angestellt, um über die Constitution dieser merkwürdigen Substanz Klarheit zu erlangen; dieselben sind noch nicht abgeschlossen, haben aber bereits einige Resultate ergeben, die eine Mittheilung rechtfertigen.

Zu den loc. cit. aufgeführten Eigenschaften der Säure ist noch einiges hinzuzufügen. Die Nopinsäure ist schwerlöslich in Wasser und krystallisirt daraus in langen Nadeln vom Schmp. 126—128°, in Alkohol, Aether und Essigäther ist sie leicht löslich, schwer in Ligroïn. Bemerkenswerth ist die Schönheit ihrer Salze.

Das Natriumsalz krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden, rechteckigen Blättern, ist in kaltem Wasser schwer löslich und wird aus seiner kaltgesättigten Lösung durch Natronlauge ausgefällt. Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab für die Formel $C_{10}H_{15}O_3Na$ stimmende Zahlen.

Analyse: Ber. Procente: C 58.25, H 7.28, N 11.17.
Gef. » » 58.19, » 7.56, » 11.12.

Das Kaliumsalz ist etwas leichter löslich als das Natriumsalz, wird aber auch aus seiner Lösung durch Kalilauge gefällt und erscheint nach dem Umkrystallisiren aus heisser Kalilauge ebenfalls in Blättern, die von denen des Natriumsalzes nicht zu unterscheiden sind. Das Ammoniumsalz hinterbleibt beim Verdunstenlassen einer Lösung der Säure in Ammoniak in flachprismatischen Krystallen, die in Wasser nicht ganz leicht löslich sind.

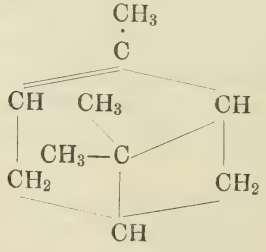
Das Baryumsalz ist leichter löslich als das Natriumsalz und krystallisirt in langen, haarfeinen Prismen, dasselbe gilt für das Calciumsalz. Eine verdünnte Lösung des Natriumsalzes giebt mit folgenden Metallsalzen Fällungen: mit Silbernitrat lange, in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem etwas leichter lösliche, ziemlich lichtbeständige Nadeln. Die Analyse lieferte mit der Formel $C_{10}H_{15}O_3Ag$ übereinstimmende Zahlen.

[1]) Diese Berichte 29, 25.

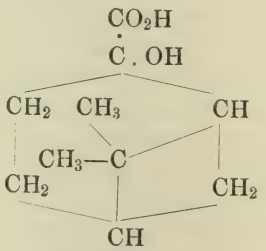
Analyse: Ber. Procente: Ag 36.92.
Gef. » » 36.93.

Mit Kupfersulfat entsteht in der Kälte eine amorphe Fällung, die sich beim Kochen in einen blauweissen, aus mikroskopischen Nädelchen bestehenden Niederschlag verwandelt. Zinksulfat und Manganchlorür geben in der Kälte keine Fällungen, wohl aber beim Erhitzen, das Zinksalz krystallisirt in Nadeln, das Mangansalz in flachen Prismen. Cadmiumsulfat erzeugt schon in der Kälte einen aus flachen Nadeln bestehenden Niederschlag, Bleiacetat giebt eine krystallinische Fällung.

Die Nopinsäure verhält sich gegen Kaliumpermanganat in der Kälte wie eine vollständig gesättigte Verbindung. Bei der Einwirkung von Bromwasserstoff entsteht eine gebromte, ungesättigte Säure $C_{10}H_{15}BrO_2$. Bleisuperoxyd ruft in der Wärme eine stürmische Kohlensäureentwicklung hervor unter Bildung eines mit Wasserdämpfen leicht flüchtigen Oels, das sich als ein Keton von der Zusammensetzung $C_9H_{14}O$ erwies; auch Chromsäuremischung und Permanganat spalten in der Wärme leicht Kohlensäure ab unter Bildung eines Ketons. Nach den in der vorigen Mittheilung niedergelegten Erfahrungen muss deshalb der Nopinsäure die Formel einer α-Oxysäure zugeschrieben werden, und zwar muss das Hydroxyl an einem tertiär gebundenen Kohlenstoffatom haften, was aus seiner leichten Ersetzbarkeit durch Brom, sowie aus der Bildung eines Ketons bei der Einwirkung von Bleisuperoxyd hervorgeht. Hiermit stimmt auch der Uebergang der Nopinsäure in eine ungesättigte Säure $C_{10}H_{14}O_2$ bei der Einwirkung von Schwefelsäure. Dieser letzteren Säure kommt, wie aus ihrer leichten Ueberführbarkeit in Cuminsäure hervorgeht, sehr wahrscheinlich die Constitution einer Dihydrocuminsäure zu. Legt man die für das Pinen aufgestellte Formel zu Grunde, so würde sich unter Berücksichtigung der angeführten Thatsachen für die Nopinsäure etwa folgende Formel ergeben:



Pinen.



Nopinsäure.

Hiernach bildet sich die Nopinsäure aus dem Pinen durch Oxydation der einen Methylgruppe zu Carboxyl und gleichzeitige Anlagerung von Wasser an die doppelte Bindung, wie das ja auch bei dem Uebergang von Pinen in Terpin der Fall ist.

Die angeführte Formel bedarf noch weiterer Begründung, stimmt aber vorläufig mit allen Reactionen der Nopinsäure überein. Unerklärt

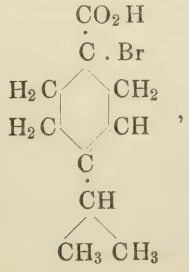
bleibt, weshalb die Säure nicht auch bei der Oxydation von chemisch reinem Pinen mit Permanganat aufgefunden wurde, es ist aber hierauf kein allzu grosses Gewicht zu legen. Da nur eine kleine Quantität (5 g) reines Pinen oxydirt wurde und die Ausbeute an Nopinsäure $1^1/_2$ pCt. des Terpentinöls nie überstieg, so wäre es immerhin möglich, dass die Nopinsäure in diesem Falle übersehen worden wäre.

Einwirkung von Bromwasserstoff auf Nopinsäure.

1 g Nopinsäure wurde in wenig Eisessig gelöst und zu der Lösung bei 0^0 gesättigte Eisessigbromwasserstoffsäure im Ueberschuss (entsprechend 5 Mol. Bromwasserstoff) zugegeben. Nach wenigen Minuten begann die Ausscheidung von Krystallen, die sich nach einstündigem Stehen nicht mehr vermehrten. Das Reactionsproduct wurde dann auf Eis gegossen, die Krystalle abfiltrirt und durch Lösen in Chloroform und Fällen der Lösung mit Ligroïn gereinigt. Die Analyse führte zu der Formel $C_{10}H_{15}O_2Br$:

Analyse: Ber. Procente: Br 32.39.
Gef. » » 32.04, 32.14.

Die Substanz schmilzt bei 175^0 unter Gasentwicklung, sie krystallisirt in atlasglänzenden, rhombischen oder sechsseitigen Blättern, ist schwer löslich in Aether, etwas leichter in Chloroform, unlöslich in Ligroïn. Sie löst sich leicht unter Kohlensäureentwicklung in Soda und wird daraus durch Schwefelsäure unverändert gefällt, ist also jedenfalls noch eine Säure; gegen Permanganat verhält sich die Lösung in Soda in der Kälte ungesättigt, woraus hervorgeht, dass der Bromwasserstoff in zwei Richtungen eingewirkt hat, nämlich einmal unter Ersatz des Hydroxyls gegen Brom und ferner unter Sprengung des Tetramethylenrings und gleichzeitiger Bildung einer doppelten Bindung. Das Brom ist in der Säure sehr locker gebunden, durch Silbernitrat wird es beim Kochen leicht eliminirt und von alkoholischem Kali wird schon in der Kälte alles Brom als Bromwasserstoff herausgenommen. Bei letzterer Reaction bildet sich eine Säure, die mit der unten besprochenen Dihydrocuminsäure identisch sein dürfte, sie zeigte dieselben Wachsthumsformen der Krystalle und hatte nach wiederholtem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol den Schmelzpunkt 125^0. Die angegebenen Reactionen stehen im Einklang mit der Formel einer Bromtetrahydrocuminsäure:



wobei aber die Lage der Doppelbindung willkürlich angenommen ist. In analoger Weise wie Bromwasserstoff wirkt Schwefelsäure auf die Nopinsäure ein, einerseits wird der Tetramethylenring gesprengt und anderseits Wasser abgespalten.

Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Nopinsäure: Dihydrocuminsäure.

2 g Nopinsäure wurden mit 80 ccm Wasser und 80 ccm 25procentiger Schwefelsäure auf dem siedenden Wasserbade erhitzt. Zunächst trat eine klare Lösung ein; nach etwa einer Viertelstunde trübte sich dieselbe milchig und es schied sich allmählich an der Oberfläche ein Oel ab, das zu blättrigen Krystallen erstarrte. Nachdem nach dreistündigem Erhitzen die Flüssigkeit wieder klar geworden war, wurde sie abgekühlt, die Krystalle abfiltrirt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Gitterartig verwachsene, prismatische Krystalle (die einzelnen Krystallindividuen stehen immer senkrecht aufeinander) vom Schmp. 130—133°.

Die Analyse führte zu der Formel $C_{10}H_{14}O_2$:

Analyse: Ber. Procente: C 72.29, H 8.43.
Gef. » » 71.92, « 8.47.

Die Säure ist leicht löslich in Aether, Essigäther, Chloroform, Alkohol, ziemlich leicht in Ligroïn, ausserordentlich schwerlöslich in Wasser, kann deshalb aus alkoholischer Lösung durch Wasser gefällt werden, sie sublimirt schon wenig oberhalb 100°, lässt sich im Vacuum destilliren und siedet bei 14 mm Druck bei 176°. Das Natriumsalz ist in Wasser leicht löslich, wird aber durch Natronlauge als kleisterartige Masse gefällt; das Silbersalz, erhalten durch Fällen der Lösung des Ammoniaksalzes mit Silbernitrat, bildet kleine, in Wasser sehr schwer lösliche Nädelchen. Die Silberbestimmung bestätigte die Formel $C_{10}H_{13}O_2Ag$:

Analyse: Ber. Procente: Ag 39.56.
Gef. » » 39.69.

Kupfersulfat erzeugt mit der durch Natronlauge neutralisirten Lösung der Säure einen krystallinischen, hellblauen Niederschlag. Von Kaliumpermanganat wird die Säure in Sodalösung schon in der Kälte leicht oxydirt. Bei der Behandlung der Oxydationsflüssigkeit mit Natriumbisulfit und Schwefelsäure wird eine geringe Menge einer gegen Permanganat beständigen Säure gefällt, die aller Wahrscheinlichkeit nach Cuminsäure ist. Es stimmt dies Verhalten gut überein mit der Annahme, dass der Säure $C_{10}H_{14}O_2$ die Formel einer Dihydrocuminsäure zukommt, indem auch die Dihydroterephtalsäuren durch Kaliumpermanganat grösstenteils ganz zerstört werden, aber auch geringe Mengen von Terephtalsäure liefern. Ganz besonders

charakteristisch ist der leichte und beinahe quantitative Uebergang in Cuminsäure bei der Oxydation mit Ferricyankalium in stark alkalischer Lösung.

Ueberführung der Dihydrocuminsäure in Cuminsäure.

Dihydrocuminsäure wurde in viel zehnprocentiger Natronlauge gelöst, eine Lösung von Ferricyankalium in grossem Ueberschuss (6 Mol.) zugegeben und 1 Stunde lange gekocht. Hierauf wurde mit Schwefelsäure angesäuert, das Product in Aether aufgenommen und nach dem Abdestilliren des Aethers zur Entfernung etwa noch vorhandener ungesättigter Verbindungen in Sodalösung in der Kälte mit soviel Kaliumpermanganat behandelt, dass die rothe Farbe längere Zeit bestehen blieb. Nach entsprechender Behandlung mit Natriumbisulfit und Schwefelsäure wurde mit Aether extrahirt und die Säure nach dem Abdestilliren des Aethers aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Es wurden auf diese Weise flache Prismen vom Schmelzpunkt 116—118° erhalten, welche alle Eigenschaften der gewöhnlichen Cuminsäure zeigten, in Alkohol und Aether waren sie leicht löslich, sehr schwer dagegen in Wasser.

Um jeden Zweifel an der Identität der Säure mit Cuminsäure zu beseitigen, wurde die Ueberführung in *p*-Oxyisopropylbenzoësäure und Terephtalsäure nach Richard Meyer [1]) vorgenommen. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung wurde eine aus Wasser in flachen Prismen krystallisirende Säure, welche den Schmelzpunkt der *p*-Oxyisopropylbenzoësäure (gef. 156.5°) hatte, erhalten, daneben bildete sich die an ihrer Unlöslichkeit und an dem Mangel eines Schmelzpunktes sehr leicht erkennbare Terephtalsäure in geringer Menge. Leicht liess sich diese letztere durch Oxydation der als Cuminsäure angesprochenen Säure mit Chromsäuremischung erhalten. Die so dargestellte Säure sublimirte, ohne zu schmelzen, und gab einen Methylester, der aus Methylalkohol in grossen prismatischen Blättern vom Schmelzpunkt 140.5° krystallisirte, war also unzweifelhaft Terephtalsäure.

Einwirkung von Bleisuperoxyd auf Nopinsäure.

2 g Nopinsäure wurden mit wenig Wasser übergossen und nach Zusatz von 8 g Bleisuperoxyd ein Dampfstrom durch die Flüssigkeit geleitet. Alsbald trat eine stürmische Kohlensäureentwicklung ein, indem gleichzeitig ein erfrischend riechendes Oel überging. Dasselbe wurde durch Ausäthern des Destillats isolirt. Es verhält sich gegen Permanganat vollständig gesättigt, kann also weder ein Aldehyd sein noch eine doppelte Bindung enthalten. Als Keton wurde die Verbindung, welche den Namen Nopinon erhalten möge, durch Darstellung

[1]) Ann. d. Chem. **219**, 248 und diese Berichte **11**, 1283.

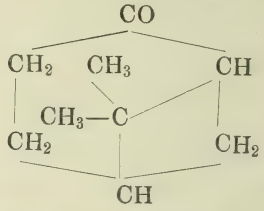
ihres öligen Oxims und ihres Semicarbazons charakterisirt. Das letztere wurde nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Methylalkohol in haarfeinen, gebogenen Nadeln vom Schmelzpunkt 188.5 erhalten. Die Analyse lieferte auf die Formel $C_{10}H_{17}N_3O$ stimmende Zahlen:

Ber. Procente: C 61.54, H 8.72, N 21.54.
Gef. » » 61.37, » 8.84, » 21.57.

Dem Nopinon selbst ist in Folge dessen die Zusammensetzung $C_9H_{14}O$ zuzuschreiben und seine Entstehung aus Nopinsäure, die übrigens quantitativ verläuft, würde sich nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{16}O_3 + O = C_9H_{14}O + CO_2 + H_2O$$

vollziehen. Seine Constitution lässt sich auf Grund der oben für die Nopinsäure aufgestellten Formel durch die Formel:



wiedergeben. Damit steht das Verhalten des Nopinons gegen Säuren und seine Oxydation zu Homoterpenylsäure im besten Einklang. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht ein Keton, das gegen Kaliumpermanganatlösung in der Kälte ganz unbeständig ist, das also offenbar eine doppelte Bindung enthält, welche unter Sprengung des Tetramethylenringes entstanden gedacht werden kann.

Oxydation des Nopinons zu Homoterpenylsäure.

Nopinon reagirt mit rauchender Salpetersäure mit explosionsartiger Heftigkeit, wenn man die Säure zu dem Keton fliessen lässt; die Einwirkung lässt sich mässigen, wenn das Keton tropfenweise in das zehnfache Gewicht mit Eis gekühlter rauchender Salpetersäure eingetragen wird. Die Reaction tritt schon in der Kälte ein und wurde durch allmähliche Steigerung der Temperatur bis auf 70° zu Ende geführt. Nach dem Verdünnen des Reactionsgemisches mit Wasser wurde die Salpetersäure auf dem Wasserbade unter wiederholtem Ersatz des verdampfenden Wassers verjagt. Der zurückbleibende Syrup enthielt ausser Spuren gelbgefärbter Substanzen (vermuthlich Nitrophenole) etwas Oxalsäure, die durch Kochen mit überschüssiger Kalkmilch und Filtriren entfernt wurde. Aus dem durch Eindampfen auf ein kleines Volumen gebrachten Filtrat konnte das Hauptproduct der Reaction durch Ansäuern und Extrahiren mit Aether isolirt werden. Beim Umkrystallisiren aus Wasser wurden lange glänzende Prismen vom Schmelzpunkt 100—103° erhalten, welche

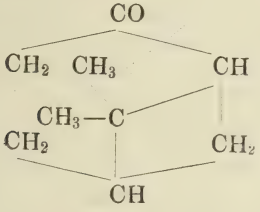
in Aether ziemlich schwer löslich waren und in jeder Hinsicht mit denen der Homoterpenylsäure übereinstimmten.

Die Analyse bestätigte die Formel $C_9H_{14}O_4$:

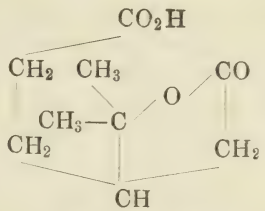
Ber. Procente: C 58.06, H 7.53.
Gef. » » 57.85, » 7.65.

Auch die Titrirung liess keinen Zweifel, dass eine Lactonsäure vorlag.

Der Uebergang des Nopinons in Homoterpenylsäure ist leicht erklärlich, wenn man für das Nopinon die oben gegebene Constitution annimmt:



Nopinon



Homoterpenylsäure.

351. C. Engler und W. Wild: Mittheilungen über Ozon.

(Eingegangen am 13. Juli.)

Nach Schönbein sollten ausser dem gewöhnlichen Sauerstoff zwei weitere Modificationen dieses Elements, Ozon und Antozon, existiren, von denen die eine negativ, die andere positiv elektrisch geladen angenommen wurde. Diese beiden Modificationen sollten sowohl durch Ausscheidung aus gewissen Sauerstoffverbindungen (Ozoniden und Antozoniden) als auch bei elektrischen Entladungen durch Sauerstoff oder Luft erhalten werden. Nachdem festgestellt war, dass das Ozon aus drei Atomen Sauerstoff bestehe, dachte man sich die Bildung dieser beiden gegensätzlichen Modificationen in der Weise, dass durch die elektrische Entladung ein Sauerstoffmolekül in ein positives und ein negatives Atom zerlegt werde und durch Anlagerung dieser freien Atome an je ein gewöhnliches neutrales Sauerstoffmolekül die beiden entgegengesetzt »polarisirten« Moleküle zu drei Sauerstoffatomen gebildet würden. Diese Auffassung steht unsern jetzigen Ansichten über die elektrische Beschaffenheit der Moleküle nicht sehr ferne und es verlohnt sich deshalb, die seinerzeit zu ihrer Begründung vorgebrachten Momente im Lichte unserer jetzigen Kenntnisse einer nochmaligen Prüfung zu unterziehen. Eine derartige erneute Prüfung erscheint um so angezeigter, als in den letzten Jahren

R. v. Helmholtz und F. Richarz[1]) nachzuweisen versuchten, dass bei der Zerstörung des Ozons eine Sauerstoffmodification entstehe, welche mit der früher von Meissner als Atmizon beschriebenen Sauerstoffart nach vielen Richtungen Uebereinstimmung zeigt.

Die beiden zuerst erwähnten Sauerstoffarten, Ozon und Antozon sollten sich beim Elektrisiren des Sauerstoffs neben einander bilden; das Antozon, charakterisirt durch seine Fähigkeit mit Wasserdampf Nebel zu bilden, konnte jedoch erst nach Wegnahme des Ozons zur Erscheinung gebracht werden.

Diese Theorie wurde durch die 1870 erschienene Abhandlung des Einen von uns und O. Nasse[2]) mit dem Nachweis beseitigt, dass das vermeintliche Antozon nicht von Anfang an vorhanden ist, sondern immer erst entsteht, wenn Ozon zerstört wird. Zugleich wurde die Ansicht zu begründen versucht, dass Antozon keine besondere Sauerstoffmodification sei, vielmehr nur dampfförmiges Wasserstoffsuperoxyd. v. Helmholtz und Richarz gaben in Uebereinstimmung mit den Versuchsergebnissen von Engler und Nasse wohl zu, dass das nebelbildende Agens erst bei der Zerstörung des Ozons sich bilde, nahmen dagegen in Uebereinstimmung mit Schönbein, Meissner und anderen an, dass es sich dabei doch um eine besondere activirte Sauerstoffmodification handle. Sie bezeichnen dieselbe als Sauerstoff im Zustand freier Ionen, eine Benennung, der wir in nachstehender Mittheilung zwar folgen, ohne dabei jedoch zu verkennen, dass dieselbe nach unsern jetzigen Ansichten über Ionen nicht mehr als einwandfrei betrachtet werden kann.

In Anbetracht des Umstandes, dass die fraglichen Nebel früher nur die Bläuung von Jodkaliumstärke als Wasserstoffsuperoxydreaction ergeben hatten, dass dieselben ferner auffällige Unterschiede gegenüber dem gewöhnlichen, in Lösung befindlichen Wasserstoffsuperoxyd zeigten, haben wir nunmehr diese Frage einer erneuten Prüfung unterzogen, nachdem es durch die Reindarstellung des Wasserstoffsuperoxyds[3]) ermöglicht war, dessen Verhalten genau zu prüfen.

Hierbei hat sich nun die frühere Ansicht, dass der nebelbildende Stoff Wasserstoffsuperoxyd sei, wenigstens in dieser Allgemeinheit thatsächlich als nicht richtig herausgestellt, und somit tritt natürlich gleich wieder die Hauptfrage, ob die Nebel doch durch eine besondere Sauerstoffmodification bedingt werden, in den Vordergrund. Es ist uns gelungen, nicht nur diese Frage zu entscheiden, sondern auch die Natur der in ihrem Verhalten thatsächlich höchst auffallenden Nebel genauer als bisher festzustellen.

---

[1]) Wiedem. Ann. d. Phys. u. Chem. 1890, 198.
[2]) Ann. d. Chem. 154, 215.
[3]) Wolffenstein, diese Berichte 27, 3307.

Diese Nebel unterscheiden sich nämlich von den gewöhnlichen Condensationsnebeln, wie sie z. B. Wasserdampf und andere Substanzen bilden, dadurch, dass sie auch durch sehr gründliches Waschen mittels vieler Waschflaschen nicht absorbirt werden, weder wenn die Waschflaschen mit Wasser, noch wenn sie mit Säure oder Alkali gefüllt sind[1]). Bei der Desozonisirung mittels concentrirter Salzlösungen, z. B. concentrirter Jodkaliumlösung, kommt der Nebel nicht oder nur sehr wenig zum Vorschein, tritt jedoch stark auf, wenn das Gas darauf durch Wasser geleitet wird. Ferner können schon entstandene Nebel durch wasserentziehende Substanzen, wie Chlorcalcium, concentrirte Schwefelsäure etc. zum Verschwinden gebracht werden, sie entstehen dann bei der folgenden Berührung mit Wasser aufs Neue.

Meissner[2]), dessen ausgezeichnete Untersuchungen wir noch heute, nachdem die Erklärung eine andere geworden ist, in ihrem experimentellen Theil als in allen Hauptpunkten durchaus richtig anerkennen müssen, giebt noch Folgendes an:

1. Die Nebel sollen die Eigenschaft haben, Wasser zu Wasserstoffsuperoxyd zu oxydiren, obgleich sie andere leicht oxydable Substanzen, wie Jodkalium, Pyrogallussäure, Schwefelalkali, nicht zersetzen[3]).

2. Aus der Thatsache, dass die Nebel weder durch Alkalien, noch durch Säuren absorbirt werden, schliesst Meissner, dass dieselben weder saure noch alkalische Eigenschaften haben.

3. Beigemengte chemische Verbindungen, wie sie die Nebel mit sich führen, sollen sich durch Waschen mit geeigneten Reagentien entfernen lassen.

4. Die mittels chemisch sehr verschiedener Desozonisatoren erzeugten Nebel sollen durchaus identisch und die nebelbildende Substanz daher nicht ein Oxydations- oder Zersetzungsproduct des Desozonisators, sondern eine besondere Sauerstoffmodification sein, nämlich das zwar gleichzeitig mit dem Ozon gebildete, aber erst nach dessen

[1]) Wir bemerken, dass bei unsern Versuchen der Gasstrom so langsam ging, dass in einer Secunde nicht mehr als eine Blase kam.

[2]) Meissner, Untersuchungen über den Sauerstoff, Hannover, bei Hahn 1863. Meissner, Neue Untersuchungen über den elektrisirten Sauerstoff, Göttingen, bei Dielerich 1869.

[3]) Ueber diese, in der ersten Abhandlung aufgestellte Behauptung, die nur bei den mit pyrogallussaurem Natron und mit Jodkalium erzeugten Nebeln und hierbei lediglich mittels der Jodkaliumstärkereaction auf ihre Richtigkeit geprüft wurde, äussert sich Meissner in der zweiten Abhandlung nicht, bemerkt jedoch ausdrücklich, dass er diesen Theil seiner früheren Untersuchungen einer Revision zu unterwerfen beabsichtige. Ueber eine solche ist jedoch unseres Wissens nicht berichtet. Im experimentellen Theil dieser Abhandlung ist die Frage der Wasserstoffsuperoxydbildung ausführlich behandelt.

Zerstörung erscheinende Antozon, welches die Eigenschaft habe, mit Wasser eine mechanische oder adhäsive Vereinigung unter Nebelbildung einzugehen.

Unsere Untersuchungen haben nun gezeigt, dass diese vier Punkte sämmtlich anders gedeutet werden müssen. Das Ergebniss derselben ist folgendes:

Die Nebel werden hervorgebracht durch bestimmte chemische Verbindungen von meist festem Aggregatzustand, die jedesmal ein Oxydations- bezw. Zersetzungsproduct des Desozonisators sind. Dieselben sind theils schon an sich als Nebel sichtbar, theils befinden sie sich in so feiner Vertheilung, dass sie für das Auge ebensowenig bemerkbar sind, wie z. B. der in der Luft enthaltene Staub; haben diese Verbindungen jedoch hygroskopische Eigenschaften, so condensiren sie sich mit gesättigtem Wasserdampf unter Nebelbildung. Ihrer chemischen Natur nach sind diese Verbindungen je nach dem Desozonisator höchst verschieden; es sind theils neutrale, theils saure Körper, können aber auch basischer Natur sein. Der Grund, weshalb dieselben weder durch Wasser, noch durch Alkalien zum Verschwinden gebracht werden können (ein kleiner Theil wird natürlich jedesmal absorbirt), ist in der geringen Bewegungsgeschwindigkeit der in den Gasen in schwebendem Zustand enthaltenen festen Materie zu suchen, infolge welcher nicht sämmtliche Theilchen derselben mit dem Lösungsmittel in Berührung kommen, sondern immer nur wenige.

Für die Beurtheilung des Zustandekommens der Nebelbildung ist es höchst wichtig, zu constatiren, dass vor allem Nebel dann auftreten, wenn die Desozonisationsflüssigkeit einen gasförmigen oder doch bereits bei gewöhnlicher Temperatur verdampfenden Körper gelöst enthält, der durch Ozon zu einem festen Körper oxydirt wird.

So treten Nebel auf:

1. Bei allen Flüssigkeiten, in welchen freies Jod gelöst ist oder durch Einwirkung des Ozons ausgeschieden werden kann. Durch Oxydation desselben entsteht Jodsäure.

2. Bei schwefliger Säure; es entsteht Schwefelsäure.

3. Bei ammoniakhaltigen Flüssigkeiten (Ammoniak, Ammoniumcarbonat, Schwefelammonium, weinsaures Eisenoxydulammoniak etc.); es entsteht Ammoniumnitrat.

4. Bei Schwefelwasserstoff abgebenden Lösungen (Schwefelwasserstoffwasser, mehrfach Schwefelalkalien, Schwefelbaryum etc.); es entsteht Schwefel bezw. Oxydationsproducte desselben.

Man hat sich also über die Entstehung der Nebel folgende Vorstellung zu machen.

In die ozonhaltigen Sauerstoffblasen diffundirt von der eine flüchtige oxydable Substanz enthaltenden Lösung etwas von derselben und wird im Innern der ozonhaltigen Sauerstoffblase zu einem festen

Körper oxydirt. Infolge ihrer Trägheit gelangen nur die am Rande, an der Peripherie der Gasblase befindlichen Theilchen des festen Körpers in Berührung mit der Flüssigkeit; die in der Mitte befindlichen dagegen nicht; letztere treten daher mit der Gasblase aus der Flüssigkeit aus und werden aus demselben Grunde auch in den folgenden Vorlagen nicht zurückgehalten, während gleichzeitig von der ersten Flüssigkeit abgegebene Gase (Ammoniak, schweflige Säure, freies Jod etc.) leicht absorbirt werden, indem eben die einzelnen Gasmoleküle mit so grosser Geschwindigkeit durcheinanderwirbeln, dass sie beim Durchgang durch ein Absorptionsmittel sämmtlich mit diesem in Berührung kommen.

Das gleiche Verhalten zeigen bekanntlich auch andere, aus feinvertheilten festen Körpern bestehende Nebel auch ohne Anwesenheit von Ozon.

So ist es bekannt, wie ein Salmiaknebel von Wasser selbst bei heftigem Durchschütteln nur schwer absorbirt wird. Auch die bei der langsamen wie bei der raschen Verbrennung von Phosphor auftretenden, aus Phosphorsäureanhydrid[1]) bestehenden Nebel, die früher ebenfalls zum Theil für Antozon gehalten wurden, vermögen mehrere Wasservorlagen zu passiren, trotzdem Phosphorpentoxyd eine der hygroskopischsten Substanzen ist[2]).

Was nun die vor Allem bei der Desozonisirung mittels Jodkalium beobachtete Erscheinung anbelangt, dass die Nebel erst bei der Berührung mit Wasserdampf sichtbar werden und durch wenig oder keine Wasserdämpfe abgebende Substanzen, wie concentrirte Salzlösungen, Chlorcalcium z. B.; ferner concentrirte Schwefelsäure wieder verschwinden, dann aber mit Wasserdampf wieder sichtbar werden, so erklärt sich auch dieses sehr einfach:

Es bildet zunächst nur ein Theil des ursprünglich in höchst feiner Vertheilung befindlichen und daher unsichtbaren Jodpentoxyds mit dem über einer Flüssigkeit befindlichen Wasserdampf Nebel; dieser Theil, weil schon hydratisirt, gelangt beim folgenden Durchgang durch ein Lösungsmittel zur Absorption; giebt dieses Lösungsmittel Wasserdampf ab, so bildet die bisher durchgegangene wasserfreie Jodsäure abermals Nebel; im entgegengesetzten Fall geschieht dies natürlich nicht. Dass dies die richtige Erklärung ist, geht auch daraus hervor, dass wenn man der in Luft oder Sauerstoffgas suspendirten Jodsäure Wasser-

[1]) Leeds, Ann. d. Chem. 200, 300.

[2]) Das Auftreten von Jodsäure bei der Desozonisirung mittels Jodkalium und den Durchgang der freien Jodsäure durch Kalilauge, ferner den Durchgang der Phosphorsäure durch mehrere Wasservorlagen hat Meissner in der ersten Abhandlung selbst constatirt, jedoch dies damit erklärt, dass das Antozon einen »Träger« für diese Substanzen abgebe. In der zweiten Abhandlung sind diese Thatsachen nicht mehr berücksichtigt.

dampf in grösserer Menge zuführt, so dass sämmtliche Jodsäuretheilchen sich sofort mit Wasser sättigen können, über einer folgenden Wasservorlage keine neuen Nebel mehr auftreten.

Mit dem Nachweis, dass überall da, wo die Nebel auftreten, auch bestimmte chemische Verbindungen vorhanden sind, wird man es für erwiesen erachten dürfen, dass die Nebelbildung nicht durch eine besondere Sauerstoffmodification, etwa, wie v. Helmholtz und Richarz annehmen, durch freie Sauerstoffionen bedingt wird. Vollkommen sicher wird dieses Ergebniss aber durch folgende Thatsachen:

Wird die Desozonisirung des ozonhaltigen Gasstromes ohne Anwendung einer oxydablen Substanz nur durch Erhitzen[1]) in einer Glasspirale auf etwa 300° vorgenommen und das so von Ozon befreite Gas mit Wasser in Berührung gebracht, so treten keine Nebel auf und aus Jodkalium wird kein Jod mehr ausgeschieden. Hiergegen könnte man einwenden, dass dabei ebenso wie das Ozon auch das Antozon zerstört würde. Dieser Einwand hätte aber nur Bedeutung für ein Schönbein-Meissner'sches Antozon, nicht dagegen für den Ionensauerstoff von Helmholtz und Richarz. Denn wenn bei der Desozonisirung bei gewöhnlicher Temperatur Ionen entstehen und sogar längere Zeit sich halten sollen, so müsste deren Auftreten bei höherer Temperatur infolge der dissociirenden Kraft der Wärme noch mehr begünstigt sein. Noch schlagender wird der Beweis aber durch die Thatsache, dass die Ursache der Nebelbildung sich beim Filtriren des z. B. mittels Jodkalium desozonisirten Gases durch eine Schicht Glaswolle vollkommen beseitigen lässt; das Gas bildet dann mit Wasserdampf keine Nebel mehr. Es liegt auf der Hand, dass hierdurch nur der suspendirte feste Körper zurückgehalten wird, ebenso wie man Luft auch auf diese Weise von ihrer unsichtbaren schwebenden Materie befreien kann. Dass sich auf diese Weise die Ionen abfiltriren lassen, wird niemand behaupten wollen. Und ebensowenig ist anzunehmen, dass

[1]) O. Brunk (Zeitschr f. anorg. Chemie **10**, 223 (1895) hat gefunden, dass Ozon beim Durchleiten durch eine auf 350° erhitzte Glasröhre nicht vollständig zerstört werde, vielmehr 20 pCt. des Ozons unzersetzt hindurchgehe. Dies kann nur richtig sein unter der Voraussetzung, dass die Durchleitung durch das etwas kurze Rohr relativ schnell erfolgte. Wir haben constatirt, dass, wenn man ozonisirten Sauerstoff durch eine etwa $1^1/_2$ m lange, 6 mm weite, spiralig gewundene und auf 260° erhitzte Glasröhre langsam hindurchleitet, auch nach längerem Durchleiten keine Spur von Ozon am Ende der Röhre nachweisbar ist. Dies stimmt mit der Angabe von Andrews und Tait (Pogg. Ann. **112**, 249) überein, wonach das Ozon bei 270° vollständig zerstört wird. Wir glauben, dass auch noch bei niedrigeren Temperaturen, langsames Durchleiten durch die Röhre bezw. langes Verweilen bei der betr. Temperatur vorausgesetzt, eine vollständige Zerstörung des Ozons erfolgt.

sie gerade beim Durchgang durch Glaswolle verschwinden, bezw. sich zu gewöhnlichem Sauerstoff vereinigen.

Experimentelles.

Zur Ozonisirung wurde ein mit einem Strom von 15 Amp. bei 8 Volt Spannung beschickter grösserer Rhumkorff'scher Inductionsapparat (7 cm Funkenlänge), sowie reiner, namentlich von Chlor und Wasser befreiter, nur noch etwas stickstoffhaltiger Sauerstoff, der mit Jodkaliumstärke selbst bei längerem Durchleiten keine Bläuung gab, und eine Siemens'sche, zuweilen auch eine v. Babo'sche Ozonröhre von 1 m Länge benutzt. Die Absorptionsapparate hatten, soweit Ozon vorhanden war, bei unseren sämmtlichen Versuchen natürlich nur Glasverschlüsse; die Verbindung der Ozonröhre mit den Absorptionsapparaten wurde stets durch den bekannten Quecksilberverschluss bewerkstelligt. Der im Mittel 10—12 pCt. Ozon enthaltende Sauerstoff wurde durch Jodkaliumlösung desozonisirt; zur Zurückhaltung der etwaigen letzten Spuren von Ozon sowie von freiem Jod diente eine zweite Flasche mit stark alkalischer Jodkaliumlösung. Die in der ersten Flasche erzeugten Nebel passirten nicht nur die zweite Flasche, sondern auch eine darauf folgende mit höchst concentrirter Chromsäurelösung und brachten dann in einer vierten Flasche mit Jodkaliumstärke kräftige Bläuung hervor, ohne jedoch hierbei zum vollständigen Verschwinden zu kommen.

Durch besondere Versuche haben wir uns überzeugt, dass Wasserstoffsuperoxyddampf, durch Vacuumdestillation des nach Wolffenstein's Methode[1]) concentrirten Wasserstoffsuperoxyds erzeugt, sowohl durch ein Röhrchen mit fester, auf Glasperlen vertheilter Chromsäure wie durch starke Chromsäurelösung sofort vollkommen zersetzt wird. Ferner entstehen die fraglichen Nebel dann am stärksten, wenn man die Jodkaliumlösung ansäuert, während ihr Auftreten bei Zusatz von Kalilauge zum Jodkalium je nach der Menge der Kalilauge sehr verringert und schliesslich ganz verhindert wird. Es wäre offenbar merkwürdig, dass Wasserstoffsuperoxyd gerade bei Gegenwart freier Jodwasserstoffsäure in verstärktem Maass entstehen sollte, obgleich sich Jodwasserstoff und Wasserstoffsuperoxyd gegenseitig quantitativ zersetzen. Während wir ferner das Ausbleiben der Chromsäure-Aetherreaction, sowie der Titansäurereaction wegen der geringeren Empfindlichkeit derselben nicht als Beweis für das Fehlen von Wasserstoffsuperoxyd erachteten, gelang derselbe vollkommen mit einer Eisenchlorid-Ferricyankalium-Mischung. Eine solche Lösung ist nach Schöne[2]) ein noch empfindlicheres Reagens als Jodkaliumstärke,

[1]) Wolffenstein, diese Berichte 27, 3307.

[2]) Schöne, diese Berichte 7, 1695.

indem die anfänglich roth gefärbte Lösung durch die geringsten Spuren Wasserstoffsuperoxyd grün gefärbt wird, bezw. nach kurzem Stehen Berlinerblau ausscheidet. Leiteten wir nun die mit angesäuertem Jodkalium erzeugten starken Nebel nach dem Passiren der jodkaliumhaltigen, starken Kalilauge mehrere Stunden lang durch die Ferricyankalium-Eisenchloridmischung und von hier durch die Jodkaliumstärkelösung, so zeigte sich in ersterer keine Spur von Berlinerblau, während die Jodkaliumstärke intensiv gebläut wurde. Folglich wird die Ausscheidung von Jod aus Jodkalium nicht durch Wasserstoffsuperoxyd, sondern durch eine andere Substanz hervorgerufen [1]).

Wie schon oben bemerkt, ist diese Substanz Jodsäureanhydrid. Leitet man die Nebel, nachdem sie wie oben Kalilauge passirt haben und dadurch von freiem Jod gereinigt wurden, in jodkaliumfreies, nur mit Stärkelösung versetztes Wasser, so entsteht zunächst keine Bläuung, wohl aber tritt eine solche ein nach Zusatz einer minimalen Menge schwefliger Säure. Leichter wird die Bläuung erhalten, wenn man in den Nebelstrom ein mit Stärkelösung befeuchtetes Filtrirpapier bringt. Man kann hierbei erkennen, dass es sich nur um sehr geringe Mengen handelt, trotzdem die Nebel oft das ganze Gefäss undurchsichtig machen, indem die doch so empfindliche Reaction der Bläuung von Stärke erst nach mehrstündigem Durchleiten erhalten wird. Dabei werden natürlich alle Reactionen durch die oben besprochenen Eigenschaften der Nebel, durch Flüssigkeiten grösstentheils durchzugehen und nur zum geringsten Theil zurückzubleiben, noch mehr erschwert.

Dass es sich dabei um Jodsäure und nicht um Ueberjodsäure handelt, geht daraus hervor, dass die Nebel in Silbernitratlösung einen weissen Niederschlag erzeugen, während Ueberjodsäure einen braunen Niederschlag geben müsste. Die Nebel bestehen auch dann aus freier Jodsäure, wenn die Jodkaliumlösung nicht angesäuert ist, merkwürdiger Weise sogar noch, wenn so viel Kalilauge zugesetzt ist, dass in der Jodkaliumlösung sich beim Durchleiten von Ozon keine Jodausscheidung mehr zeigt. Man muss annehmen, dass dabei das zunächst am Rande einer Gasblase ausgeschiedene Jod sofort weiter oxydirt wird, noch ehe die Kalilauge Zeit hat, einzuwirken. Bei Zusatz von

---

[1]) Den Versuch von Helmholtz und Richarz, wobei Ozon auf einen »trockenen« Jodkaliumkrystall einwirken gelassen wurde, während in einer Entfernung von wenigen Millimetern ein Wasserdampfstrahl sich befand, können wir insofern nicht als Beweis dafür ansehen, dass die Nebel nicht Wasserstoffsuperoxyd enthalten könnten, als dabei nicht für genügende Trockenhaltung des Jodkaliums gesorgt ist. Wir glauben vielmehr annehmen zu müssen, dass dieses von dem nahen Wasserdampfstrahl feucht wurde, weil Ozon mit vollständig trockenem Jodkalium in der That keine Nebel bildet.

mehr Kalilauge verschwinden die Nebel, wie schon bemerkt, schliesslich vollkommen.

Die gleichen Nebel wie Jodkalium erzeugen alle jodhaltigen Flüssigkeiten, wie wässrige oder alkoholische Jodlösung, sowie auch festes, vollkommen trockenes Jod. In letzterem Falle sieht man das Jod selbst und ebenso die Gefässwände sich bald mit weissem Jodsäureanhydrid bedecken; es erheben sich schwache Nebel, die beim Einleiten in Wasser bedeutend verstärkt werden. Auch in diesem Falle kann es sich nicht um Wasserstoffsuperoxyd handeln, indem diese Nebel auch auftreten, wenn die Anwesenheit von Wasser vollkommen ausgeschlossen ist. Ferner kann hierbei der Versuch der Filtration durch Glaswolle sehr schön gezeigt werden. Leitet man die über dem Jod gebildeten Nebel zunächst durch Glaswolle, dann in ein zweites, ebenfalls trockenes Gefäss, dann durch eine Wasservorlage, so lässt es sich durch Aenderung in der Länge der Glaswollschicht dahin bringen, dass im zweiten Gefäss kein Nebel mehr sichtbar ist, während ein solcher über der Wasservorlage wieder auftritt oder, bei vollkommener Filtration, dass die nebelbildende Substanz ganz zurückgehalten wird und auch über Wasser kein Nebel mehr sich bildet.

Was den anderen Fall betrifft, bei welchem die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd durch Einwirkung von Antozon auf Wasser festgestellt zu sein schien, nämlich bei der Desozonisirung mit pyrogallussaurem Alkali, so konnten wir auch dieses nicht bestätigen. Die hierbei auftretenden Nebel sind sowohl durch Abkühlung, wie durch Einleiten in Wasser leicht zum Verschwinden zu bringen; sie sind also von den oben besprochenen durchaus verschieden und bestehen einfach aus Wasserdämpfen, wie das bei der bedeutenden Temperaturerhöhung, die die alkalische Pyrogallollösung beim Einleiten von Ozon erfährt (bei unserm Versuch stieg die Temperatur von 25° auf 65° C.) vollkommen begreiflich erscheint. Weder in dem vorgelegten Wasser noch in dem durch Condensation der Dämpfe erhaltenen Wasser war Wasserstoffsuperoxyd nachweisbar. Die Thatsache, dass Meissner hierbei mit Jodkaliumstärke allein keine Bläuung, wohl aber eine solche nach Zusatz von Eisenvitriol erhielt, woraus er auf Wasserstoffsuperoxyd schloss, kann nur dadurch erklärt werden, dass von der manchmal stark schäumenden Pyrogallollösung etwas übergespritzt ist; Pyrogallussäure giebt mit Eisenvitriol schon in sehr geringen Mengen eine intensiv violette Färbung.

Durch Vorstehendes wurde der Beweis erbracht, dass die bei der Zerstörung des Ozons auftretenden Nebel im Allgemeinen weder selbst Wasserstoffsuperoxyd sind noch auch solches bei Berührung mit Wasser zu bilden vermögen. Eine ganz andere Frage ist es hingegen, ob nicht in einzelnen Fällen bei Zerstörung des Ozons Wasserstoffsuperoxyd entsteht, welches dann in der Reactionsflüssigkeit gelöst

bleibt. Durch directe Oxydation des Wassers kann freilich Wasserstoffhsuperoxyd nicht gebildet werden; wohl aber könnte man an eine Bildung in wässriger Jodkaliumlösung denken, seitdem O. Brunck [1]) nachgewiesen hat, dass bei der Einwirkung von Ozon auf wässriges Jodkalium u. A. auch Kaliumsuperoxyd entsteht, während man schon lange weiss, dass dieses letztere mit Wasser in Kaliumhydroxyd, Sauerstoff und Wasserstoffsuperoxyd zerfällt. Vielleicht würde eine Modification des Versuchs von Brunck, welcher kein Wasserstoffsuperoxyd beobachtete, doch zu einem positiven Resultat führen. Vor Allem aber ist die Oxydation des Wasserstoffs gewisser organischer Substanzen durch Ozon zu Wasserstoffsuperoxyd denkbar, da letzteres auch sonst bei langsamen Verbrennungsprocessen gebildet wird. Ferner können durch Einwirkung von Ozon auf gewisse Körper superoxydartige Verbindungen gebildet werden, durch deren Zersetzung Wasserstoffsuperoxyd entstehen kann. So wird bei der Einwirkung von Ozon auf wasserfreien Aether Aethylsuperoxyd [2]) gebildet, das sich mit Wasser in Alkohol und Wasserstoffsuperoxyd zersetzt; letzteres ist hier mittels der gar nicht so empfindlichen, aber charakteristischen Reactionen wie Chromsäure, Titansäure u. s. w. nach kurzer Zeit leicht nachweisbar.

Wir untersuchten auch, ob das Wasserstoffsuperoxyd mit Wasserdampf überhaupt Nebel zu bilden vermag. Dies ist in der That der Fall.

Nach Wolffensteins Methode hergestelltes, höchst concentrirtes Wasserstoffsuperoxyd wurde im Vacuum verdampft. Liess man dann in das mit Wasserstoffsuperoxyddampf erfüllte Gefäss wasserdampfhaltige Luft eintreten, so entstand ein dicker Nebel, der bei raschem Durchleiten sogar durch eine erste Wasservorlage theilweise hindurchging, in einer zweiten aber vollkommen absorbirt wurde.

Dass der Nebel nicht von einfacher Condensation des Wasserstoffsuperoxyddampfes infolge Aufhebung des Vacuums herrührte, wurde dadurch bewiesen dass derselbe ceteris paribis beim Eintritt getrockneter Luft nicht entstand.

Bei diesem Anlass mag auch noch kurz des Nebels Erwähnung gethan werden, welcher bei Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Baryumsuperoxyd entsteht. Wir haben durch Untersuchung desselben festgestellt, dass er zum grossen Theil aus Schwefelsäuredämpfen besteht, die in Folge der sehr bedeutenden Reactionswärme ausgestossen werden; doch lässt sich daneben durch die Eisenchlorid-Ferricyankalium-Reaction die Anwesenheit von Wasserstoffsuperoxyd constatiren. Hier liegen also wohl Wasserstoffsuperoxyd- in Gemisch mit Schwefelsäure-Nebeln vor und für diese und ähnliche Fälle

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 10, 235 (1895).
[2]) Berthelot, Bull. de la soc. chim. 36, 72.

bleibt die frühere Behauptung von Engler und Nasse, dass in diesen Nebeln Wasserstoffsuperoxyd enthalten sei, bestehen.

Es erübrigt noch zu zeigen, woraus die Nebel bei den anderen nebelbildenden Desozonisatoren bestehen.

Die äusserst starken Nebel, die beim Einleiten von Ozon in wässrige schweflige Säure auftreten und die ebenfalls durch Wasser wie durch Kalilauge hindurchgehen, bestehen aus Schwefelsäure, wie man daraus erkennen kann, dass die Nebel nach dem Durchgang durch Kalilauge, wo sie, wie wir uns überzeugt haben, von schwefliger Säure vollkommen befreit werden, noch stark saure Reaction besitzen und nach längerem Einleiten in Chlorbaryumlösung einen weissen, durch Salzsäure nicht aufzulösenden Niederschlag erzeugen.

Bei Schwefelwasserstoffwasser, mehrfach Schwefelkalium und Schwefelnatrium, einfach Schwefelbaryum etc., Substanzen, die sämmtlich Schwefelwasserstoff abgeben, kommen die Nebel in der Hauptsache durch Oxydation des Schwefelwasserstoffs zu Schwefel und Wasser zu Stande, daneben kann der Schwefel auch durch weitere Oxydation dieselben Producte bilden wie schweflige Säure.

Bei Ammoniak, Ammoniumcarbonat, ammoniakalischer, mit Weinsäure versetzter Eisenoxydlösung, Schwefelammonium bestehen die Nebel aus festem Ammoniumnitrat, dessen Entstehung bei Einwirkung von Ozon auf Ammoniak schon von Meissner[1]) sowie von Carius[2]) und von Dieckhoff[3]) festgestellt wurde. Bei Schwefelammonium ist natürlich diesen Nebeln noch Schwefel beigemengt.

Die sehr zarten, schwer erhältlichen Nebel, die bei Einwirkung von Ozon auf blank gefeilte Stangen von Blei, Zink, Aluminium entstehen, wenn das Metall angefeuchtet, aber nicht mit Wasser bedeckt ist, dürften aus den Oxyden dieser Metalle bestehen.

Hiermit sind fast alle bisher bekannten, durch Vermittlung von Ozon entstehenden Nebel erklärt. Bei einigen wenigen Substanzen, die nach früheren Untersuchungen ebenfalls schwache Nebel geben sollten, nämlich bei concentrirten Lösungen von neutralem Natriumsulfit, von Kaliummanganat sowie mittels Weinsäure hergestellter alkalischer Eisenvitriollösung, konnten wir keine Nebelbildung wahrnehmen. Wir

---

[1]) Meissner, Neue Unters. üb. d. elektr. Sauerst. S. 54. Meissner wies in den mit Ammoniak erhaltenen Nebeln, selbst nach ihrer Reinigung mittels Wasser und Schwefelsäure, noch Salpetersäure nach, erklärte die hier auftretende Salpetersäure aber als Product der Oxydation des atmosphär. Stickstoffs durch noch nicht zerstörtes Ozon. Da dies aber nach Carius (Berl. Ber. **5**, 520, **6**, 806, Ann. d. Chem. u. Pharm. **174**, 12 u. f) ausgeschlossen ist, so muss auch hier Durchgehen von Ammoniumnitrat angenommen werden.

[2]) Ann. d. Chem. **174**, 49.

[3]) Habilitationsschrift, Karlsruhe bei Braun 1891.

halten es nicht für gänzlich ausgeschlossen, dass bei bestimmter Modification des Versuchs doch Nebel erhalten werden, wobei jedoch auch sehr in Betracht gezogen werden muss, dass schon kleine Mengen von Verunreinigungen dazu Veranlassung geben können, auch kann bei Natriumsulfit durch etwaige aus dem Ozonapparat stammende Salpetersäure (dieselbe tritt namentlich auf, wenn anstatt der stillen wirkliche Funkenentladung stattfindet) schweflige Säure frei werden, die dann nach obigem Nebel bildet.

Sonach halten wir es für erwiesen, dass bis jetzt keine Reaction aufgefunden ist, bei welcher durch Zerstörung des Ozons eine Sauerstoffmodification entsteht, welche als das von Schönbein, Meissner und Anderen so genannte Antozon, oder aber, wie Helmholtz und Richarz annehmen, als Sauerstoff im Zustand freier (*-O-*) oder nicht völlig gebundener (*-O-O-*) Atome angesprochen werden könnte.

---

352. C. Engler und W. Wild: Ueber die Trennung des Ozons von Wasserstoffsuperoxyd und den Nachweis von Ozon in der Atmosphäre.

(Vorläufige Mittheilung.)

Wie in der vorhergehenden Abhandlung erwähnt wurde, zersetzt Chromsäure Wasserstoffsuperoxyd selbst in verdünntestem Zustand energisch, sowohl wenn die Chromsäure in festem Zustand, auf Glasperlen vertheilt, wie wenn sie in concentrirter Lösung angewendet wird.

Durch besondere Versuche haben wir festgestellt, dass Chromsäure sowohl in fester, wie in gelöster Form Ozon unverändert durchlässt; vergleichende Bestimmungen des Ozongehaltes direct und nach dem Passiren von Chromsäure durch Titration des aus Jodkalium ausgeschiedenen Jods gaben vollkommen übereinstimmende Resultate, indem die ganz unregelmässig vertheilten Differenzen innerhalb der Versuchsfehler lagen. Leiteten wir nun durch das Chromsäureröhrchen, vor welchem ein T-Rohr mit Glashähnen angeschmolzen war, von der einen Seite einen lebhaften Luftstrom, der höchst concentrirtes, bis auf 70° erwärmtes Wasserstoffsuperoxyd passirt hatte und erhebliche Mengen desselben mit sich führte, von der anderen Seite einen langsamen Sauerstoffstrom mit geringem Ozongehalt, so war hinter der Chromsäure stets leicht Ozon nachweisbar, während von Wasserstoffsuperoxyd selbst mit der empfindlichsten Reaction, der Ferricyankalium-Eisenchlorid-Mischung, keine Spur gefunden wurde. Das gleiche Resultat wurde erhalten, wenn man in einen Glaskolben ein wenig concentrirtes Wassersuperoxyd und etwas ozonhaltigen Sauerstoff gab und den Kolbeninhalt nach vorherigem Durchschütteln

durch ein Chromsäureröhrchen absaugte. Auch bei diesen Versuchen hatten wir wieder Gelegenheit, zu bemerken, dass die gegenseitige Zersetzung von Ozon und Wasserstoffsuperoxyd in verdünntem Zustand nur sehr allmählich erfolgt und beide sehr wohl längere Zeit neben einander vorhanden sein können. Von einer Absorption des Ozons von der durch Wasserstoffsuperoxyd veränderten Chromsäure war nichts zu bemerken.

Nach diesen Versuchen erscheint Chromsäure als ein geeignetes Mittel, um die bisher vielfach ventilirte, aber wegen des durch Schöne's Arbeiten [1]) nachgewiesenen Wasserstoffsuperoxydgehalts der Luft noch nicht entschiedene Frage des Vorkommens von Ozon in der Atmosphäre von Neuem zu prüfen. Denn zur Entscheidung dieser schwierigen Frage bieten sich von vornherein zwei Möglichkeiten dar. Entweder man verwendet ein Reagens, welches nur durch Ozon und nicht durch die sonst in der Luft vorkommenden Bestandtheile verändert wird, oder man entfernt vorher diejenigen Substanzen, die die gleiche Reaction wie Ozon geben könnten, also vor allem Wasserstoffsuperoxyd, bei gewissen Ozonreagentien auch noch salpetrige Säure. Der erste, einfachste Weg wird erschwert durch den Mangel an geeigneten Reagentien, denn die bisher allein als charakteristisch für Ozon geltende Reaction, die Bildung von schwarzem Silbersuperoxyd auf einem blanken Silberblech, ist viel zu unempfindlich. Nach unsern Versuchen ist jedoch auch ein mit concentrirter Lösung von Manganchlorür [2]) getränktes Papier geeignet zum sichern Nachweis von Ozon, wenn die Veränderung desselben durch Befeuchten mit Guajaktinctur geprüft wird.

Ozon bräunt ein solches Papier infolge Bildung von Mangandioxyd, dagegen nicht Wasserstoffsuperoxyd oder salpetrige Säure. Von Schöne [3]) wurde früher gegen die Manganpapiere der Einwand erhoben, dass auch Ammoniak und Ammoniumcarbonat Bräunung hervorrufen; dies ist auch vollkommen richtig, indess lässt sich diese Bräunung, die von der Ausscheidung von Manganoxydul und Oxydation desselben herrührt, von der durch Ozon hervorgebrachten leicht unterscheiden. Letztere giebt nämlich bei Befeuchtung mit Guajakharzlösung sofort Bläuung, ja eine solche tritt (ebenso wie bei Thalliumpapieren) schon ein, noch ehe Bräunung sichtbar ist, wenn Ozon darauf eingewirkt hat; die durch Ammoniumcarbonat hervorgebrachte Bräunung

[1]) Em. Schöne, diese Ber. **7**, 1693; **11**, 481, 561, 874, 1028; **13**, 1503, 1508; **26**, 3011; **27**, 1233.

[2]) Manganchlorür ist dem schon früher vorgeschlagenen Mangansulfat an Empfindlichkeit weit überlegen und besitzt ausserdem den Vortheil, dass es infolge seiner Hygroskopicität dem damit hergestellten Papier stets die erforderliche Feuchtigkeit verleiht.

[3]) Diese Berichte **13**, 1504.

giebt keine solche Bläuung. Es braucht kaum hervorgehoben zu werden, dass die Anwesenheit freier Halogene, Hypochlorite etc. bei Prüfung auf Ozon ausgeschlossen sein muss, indem dieselben die gleiche Reaction geben.

Was nun die Verwendung dieses Papiers für Ozonbestimmungen in der atmosphärischen Luft anbelangt, so scheint es hierzu doch nicht empfindlich genug zu sein, und es steht in dieser Hinsicht den Thalliumpapieren, die ihrerseits wieder unempfindlicher als die Jodkaliumstärkepapiere sind, noch nach. Wir schlagen daher gegenwärtig den oben angedeuteten zweiten Weg ein und suchen das Wasserstoffsuperoxyd zuerst zu entfernen, indem wir die Luft zunächst durch ein Röhrchen mit auf Glasperlen vertheilter fester Chromsäure streichen lassen und dann mittels Vorlagen mit verschiedenen Ozonreagentien auf Ozon prüfen. Ob freilich die sehr geringen Mengen Ozon, um die es sich bei diesen Versuchen mit atmosphärischer Luft nur handeln kann, auch dann durchgehen, wenn die Chromsäure theilweise zu Chromoxyd reducirt ist, müssen unsere weiteren Versuche entscheiden. Wir werden später darüber wieder berichten.

---

353. J. M. Pickel: Ein neuer Apparat für die Elektrolyse der Salzsäure als Vorlesungsversuch.

(Eingegangen am 21. Mai.)

Wie wohl bekannt ist, erhält man gewöhnlich bei der Elektrolyse der Salzsäure mittels des Hofmann'schen Apparates anstatt gleicher Volumina Chlor und Wasserstoff zu wenig Chlor.

»Dieser Mangel«, sagt Lothar Meyer[1]), »an Uebereinstimmung zwischen Theorie und Praxis rührt daher, dass nach Schluss der Hähne das Chlor bei stetig wachsendem Drucke durch eine hohe Flüssigkeitssäule aufsteigen muss, welche von demselben eine der Steigerung des Druckes entsprechende Menge absorbirt.«

Mit anderen Worten rührt der Mangel an Uebereinstimmung von der grossen Quantität der Flüssigkeit her, mit welcher das Chlor in Berührung kommt. Bei der Ausbildung des im Folgenden beschriebenen Apparates habe ich versucht, die Quantität dieser Flüssigkeit auf ein Minimum zu vermindern. Die Elektrolyse wird bei constantem (Luft-)Drucke ausgeführt. Das Chlor wird selber nicht gemessen, sondern die durch das Chlor verdrängte Luft; folglich kommt es in Berührung mit nur einer Flüssigkeit, nämlich der des Elektrolyten. Von der letzteren brauchte ich in meinen Versuchen 20

[1]) Diese Berichte 27, 851.

bis 50 ccm, halte es aber für möglich, sie auf 10—5 ccm, oder vielleicht noch weniger, zu vermindern.

Der Apparat lässt die Elektrolyse, oder mehrere Elektrolysen nach einander, leicht und bequem ausführen und liefert für Vorlesungszwecke gute Resultate. 36 Versuche ergaben:

auf	45.00 ccm	Cl	44.50 ccm	H	Minimum,
»	45.00 »	»	45.60 »	»	Maximum,
»	45.00 »	»	44.98 »	»	Durchschnitt;

oder procentisch berechnet:

100 ccm	Cl	auf	98.9 ccm	H	Minimum,
100 »	»	»	100.9 »	»	Maximum,
100 »	»	»	99.9 »	»	Durchschnitt.

Der Apparat besteht aus fünf Haupttheilen:

1) einem U-förmigen Elektrolytenrohre *A* (Fig. 1);
2) einem zur Aufnahme des Chlors dienenden Rohre *B*;
3) einem zur Aufnahme des Wasserstoffs dienen Rohre *C*;
4) Zwei Büretten, *D*, welche die durch das Chlor und den Wasserstoff verdrängte Luft über Wasser aufnehmen.
5) einem zwischen den Büretten liegenden und mit den Büretten und mit einem Trichter verbundenen Rohre, *i*, mittels dessen der Druck in dem Apparate constant erhalten werden soll (Fig. 2).

Fig. 1

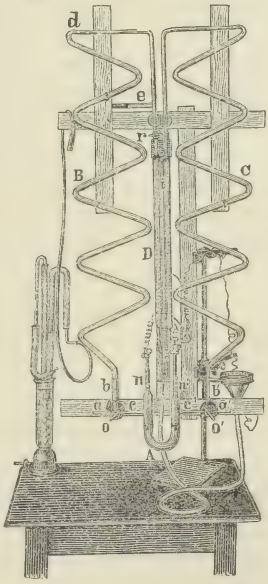


Fig. 2

Das Rohr *A* hat einen inneren Durchmesser von circa 1.8 cm und die Länge eines jeden Schenkels beträgt 18 cm. In die oberen Enden *n*, *n'*, die verengt sind, passen die Elektroden, welche mittels Gummischläuchen luftdicht verbunden sind. Die Elektroden, welche selbstverständlich aus Kohle bestehen, könnten wohl eingeschliffen werden. Das Rohr ist mit zwei Dreiweghähnen *o*, *o'*, versehen. In die zwei verticalen Verzweigungen *b*, *b'* der Hähne passen die unteren verengten Enden der Röhren *B* und *C*, mit welchen die vorigen mittels Gummischläuchen luftdicht verbunden sind.

Das Rohr *B* hat einen inneren Durchmesser von ca. 1.0—1.2 cm und bis zu *d* eine Länge von ca. 2 m. Bei *d* wird es mit einem

kleineren Rohr zusammengeschmolzen. Das letztere wird bei *e* mit einem seitlichen Röhrchen und bei *r* mit einem Hahne versehen.

Das Rohr *C* ist von möglichst derselben Grösse wie *B*, aber ohne seitliches Röhrchen und Hahn.

Beide Röhren *B* und *C* werden hin und her gebogen, um die Höhe des Apparates, welche ca. 109 cm beträgt, zu vermindern. Sie werden mittels Gummistöpseln mit den Büretten *D* verbunden.

Der Inhalt jeder Bürette beträgt 50 ccm in Zehntel getheilt. Ihre graduirten Theile sollen dieselbe Länge haben; in der That aber war bei diesem Apparate eine kleine Differenz von ca. 2.5 mm.

Das Rohr *i*, welches dieselbe Höhe wie die Büretten besitzt und oben offen ist, hat an seinem unteren Ende (Fig. 2) zwei kurze, rechtwinklig aufgebogene seitliche Röhrchen, welche mittels Gummischläuchen mit den unteren Enden der Büretten verbunden sind. Bei *t* ist es mit einem Hahne versehen und steht mittels eines Kautschukschlauchs mit einem Trichter in Verbindung. Der Trichter enthält das zum Füllen der Büretten dienende Wasser.

Der Apparat wird an einem hölzernen Gestell befestigt, welches an einen gewöhnlichen Retortenständer geklemmt wird.

Die zu elektrolysirende Flüssigkeit wird in das Rohr *A* durch einen dünnschenkligen Trichter gegossen oder durch einen von den beiden Hähnen *o*, *o'*, gesogen. (Will man das Rohr entleeren, so geschieht das am besten mittels eines Gummischlauchhebers.)

Ist der Elektrolyt an seine Stelle gebracht, so fährt man mit dem Versuche in folgender Weise fort:

Erstens füllt man durch Oeffnen der betreffenden Hähne und Heben des Trichters die Büretten und das Rohr *i* mit Wasser an und schliesst die Hähne *t* und *r*. Darauf verbindet man das Rohr *e* mit einem Gastrockenapparate und das Rohr *a* mit einem Aspirator, dreht den Hahn *o* in der Weise, dass er bei *c* geschlossen, aber bei *a—b* geöffnet ist, und saugt langsam einen Strom trockener Luft durch das Rohr *B*. Ist das letztere trocken geworden, so entfernt man den Aspirator und den Gastrockenapparat, schliesst mittels eines mit einem Glasstäbchen geschlossenen Gummischlauches das Röhrchen *e*, öffnet den Hahn *r* und dreht die Hähne *o* und *o'* in der Weise, dass sie bei *b* und *b'* geschlossen, aber bei *a—c* und *a'—c'* geöffnet sind. Jetzt schliesst man den elektrischen Strom. Das Chlor findet Ablauf bei *a* und wird in den Abzug oder in einen Topf geleitet, der mit Natronlauge getränkte Holzkohlenstückchen enthält. Ist die Entwicklung der Gase bei beiden Elektroden gleich stark geworden, was je nach den Umständen (Stromstärke, Beschaffenheit des Elektrolyten u. s. w.) nach 10—20 Minuten geschehen wird, so dreht man die beiden Hähne *o* und *o'*, so dass die Gase gleichzeitig in die Röhren *B* und *C* aufsteigen. Sogleich regulirt man mittels des Hahnes *t*

den Austritt des Wassers aus den Büretten, so dass das Niveau des Wassers in dem Rohre *i* stetig etwa 5—10 mm höher als in den Büretten bleibt.

Ehe man einen Versuch mit einem zum ersten Male gebrauchten Apparate anstellt, versäume man nicht, einen Strom Chlor durch das Rohr *B* einige Minuten durchstreichen zu lassen. An einem zum ersten Male gebrauchten Rohr könnte wohl etwas anhaften, womit das Chlor sich verbinden würde.

Ich habe öfters gefunden, dass, obgleich die Entwicklung der Gase auf Seiten beider Elektroden dem Anschein nach gleich geworden war, der erste Versuch von einer Reihe von Versuchen unbefriedigend ausfällt. In diesem Falle fängt man sogleich noch einen Versuch an. Ueberhaupt erlaubt dieser Apparat, eine grosse Anzahl von Versuchen nach einander bequem zu machen. Vor jedem Versuche aber muss man das Chlor aus dem Rohr *B* aussaugen und gleichzeitig, wie oben beschrieben ist, das Rohr trocknen, sonst könnte Chlor in der Bürette in Berührung mit dem Wasser gelangen.

Um sich zu versichern, ob dies geschehen ist, schliesst man bei Anfang des Versuches einen mit Kaliumjodidlösung befeuchteten Holzspahn in dem seitlichen Rohre bei *e* ein. Nur äusserst selten, sogar bei Elektrolysen, welche 20—30 Minuten dauern, wird der Holzspahn gefärbt.

Als Elektrolyte brauchte ich die folgenden Mischungen:

A. { 1 Vol. Wasser.
   { 1 » Salzsäure (1.195).

B. { 1 Vol. von einer gesättigten NaCl-Lösung in Wasser.
   { 1 » » Salzsäure (1.195).

C. { 1 Vol. von einer gesättigten NaCl-Lösung in Wasser.
   { 1/10 » » Salzsäure (1.195).

Bei einigen von meinen Versuchen wurde der untere Theil des Elektrolytenrohres *A* mit Kochsalzkrystallen gefüllt. Dies, wie alles in meinen Versuchen gebrauchte Kochsalz, ob in festem oder gelöstem Zustande, wurde in folgender Weise vorbereitet: es wurde in Wasser gelöst, die Lösung mit Chlorgas gesättigt, abgedampft und das Salz auskrystallisirt.

Das bei diesem Apparate gebrauchte Elektrolytenrohr *A* war unnöthig gross; man könnte wohl ein viel kleineres anwenden und dadurch die Quantität des Elektrolyten vermindern. Ich beabsichtige in der nächsten Zeit ein sehr kleines Elektrolytenrohr herstellen zu lassen und Elektrolysen mit äusserst kleinen Quantitäten des Elektrolyten (2—5 ccm) zu versuchen.

Chemical Laboratory, University of Alabama.

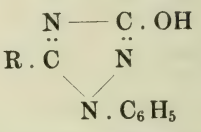
354. O. Widman: Ueber eine Gruppe von Phenyloxytriazolen.

(Eingegangen am 14. Juli.)

Vor einigen Jahren habe ich mitgetheilt[1]), dass sich die α-Acidylderivate des Phenylsemicarbazids:

$$C_6H_5 . N < \begin{matrix} CO . R \\ NH\,CO\,NH_2 \end{matrix}$$

sehr leicht durch Erwärmen des Phenylsemicarbazids mit Säurechloriden in Benzollösung darstellen lassen. A priori war zu erwarten, dass diese Verbindungen unter Wasserverlust in Phenyloxytriazole von dem Typus:



übergehen könnten. Es erwies sich auch, dass sich das einfachste Glied der Reihe, das 1-Phenyl-3-oxy-1,2,4-triazol erhalten lässt, wenn man das Phenylsemicarbazid selbst mit stärkster Ameisensäure kocht[2]). Die Versuche aber, eine Wasserabspaltung in anderen Fällen als bei dem Formylderivate zu bewirken, blieben erfolglos. Weder bei der Behandlung mit Mineralsäuren noch beim Kochen mit Säurechloriden, -anhydriden oder freien Säuren, noch beim starken Erhitzen u. s. w. war eine Anhydridbildung wahrzunehmen.

Jetzt habe ich indessen gefunden, dass die früher vergebens angestrebte Condensation auffallender Weise äusserst leicht eintritt, wenn man die Carbazide mit verdünnter Kalilauge schwach erwärmt. Auf diese Weise habe ich in der That eine Anzahl Acidylphenylhydrazide in Phenyloxytriazole überführen können und zwar durch Schütteln der festen Substanzen mit auf etwa 50° erwärmter, 10 procentiger Kalilauge, bis klare Lösungen erhalten worden sind. Beim nachherigen Zusatze von Essigsäure scheiden sich die gebildeten Oxytriazole sogleich oder nach einiger Zeit in fester Form aus. Die Methode hat sich bei dem Propionyl-, Butyryl-, Isobutyryl-, Benzoyl- und Cinnamylphenylsemicarbazid gut bewährt. Nur bei dem Acetyl- und bei den substituirten Acetylderivaten — Chloracetyl- und Phenylglycinylphenylsemicarbazid — hat sie auf Grund der Leichtverseifbarkeit dieser Körper durch Alkalien ihren Dienst versagt. Die Benzoyl-, Cinnamyl- und Isobutyrylphenylsemicarbazide, welche die höchsten Schmelzpunkte besitzen und am schwersten löslich sind, spalten die Acidylgruppe schwerer als die übrigen ab und geben deshalb die besten Ausbeuten an Oxytriazolen (etwa 85 pCt. von der theoretischen).

[1]) Diese Berichte 26, 948. [2]) Diese Berichte 26, 2613.

Die Oxytriazole besitzen einen scharf ausgeprägten sauren Charakter. Die bemerkenswerthe, condensirende Wirkung des Alkalis ist wohl so zu erklären, dass dieses einen zur Bildung des stark sauren Oxytriazols prädisponirenden Einfluss auf das neutrale Carbazid ausübt.

Die fraglichen Phenyloxytriazole lösen sich leicht in gewöhnlicher verdünnter Salzsäure. Die Hydrochlorate krystallisiren oft sehr schön, geben aber mit Platinchlorid keine Niederschläge. In verdünnten Alkalien und sogar in Alkalicarbonaten sind die Verbindungen leicht löslich. Im Gegensatz gegen die Phenylsemicarbazide reduciren sie auch nicht beim Kochen die Fehling'sche Lösung. Auf schwach alkalische Lösungen hat Kaliumpermanganat keine Einwirkung, in stark alkalischen warmen Lösungen werden aber die Oxytriazole unter Ausbreiten von Carbylamingeruch zersetzt. Mit Essigsäureanhydrid erhitzt geben die aus den drei oben genannten hochschmelzenden Carbaziden erhaltenen Oxytriazole wohl charakterisirte Acetylderivate, die übrigen aber nur butterähnliche, nicht krystallisirende Producte, welche sich in warmen Alkalien unter Rückbildung von Oxytriazolen allmählich lösen. Beim Behandeln mit Natronlauge und Benzoylchlorid geben indessen auch diese gut krystallisirende Acidylderivate. Der Versuch, eine Carbonsäure des Phenyloxytriazols durch Oxydation des Phenylvinylphenyloxytriazols mit kalter Kaliumpermanganatlösung darzustellen, hat nur zu Phenyloxytriazol geführt, weil die Carbonsäure, wenigstens unter den vorhandenen Verhältnissen, spontan Kohlensäure verliert.

α-Acetphenylsemicarbazid, $C_6H_5N < \begin{matrix} CO\,CH_3 \\ NH\,.\,CO\,.\,NH_2 \end{matrix}$.

10 g Phenylsemicarbazid wurden mit 50 g Benzol übergossen und mit 6 g in Benzol gelöstem Acetylchlorid versetzt, worauf die Mischung bis zum Abschluss der Chlorwasserstoffentwicklung unter Schütteln gekocht wurde. Die Krystalle lösten sich nicht, gingen aber in ein mit weissen Krystallen durchgesetztes, rothes Oel über. Das Benzol wurde abgegossen und das Product aus Alkohol krystallisirt. Aus heissem Alkohol setzt sich der Körper in äusserst kleinen, lanzettenförmigen Blättern ab, die bei 196—197° unter Entwicklung von Ammoniak schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_9H_{11}N_3O_2$.
Procente: C 55.96, H 5.70, N 21.76.
Gef. » » 56.18, » 5.81, » 22.09.

α-Chloracetphenylsemicarbazid, $C_6H_5N < \begin{matrix} CO\,.\,CH_2Cl \\ NH\,CO\,NH_2 \end{matrix}$.

In gleicher Weise bereitet, krystallisirt die Verbindung beim Erkalten einer heissen, alkoholischen Lösung träge, leichter aber nach

Zusatz von Benzol, und zwar in platten Nadeln. In kochendem Wasser löst sich die Verbindung auch leicht und krystallisirt daraus langsam in kleinen weissen Ballen. Der Schmelzpunkt liegt bei 182°[1]).

Analyse: Ber. Procente: N 18.47, Cl 15.38.
Gef. » » 18.65, » 15.57.

Phenylglycinylphenylsemicarbazid, $C_6H_5N<\begin{matrix}CO\,CH_2NHC_6H_5\\NH\,.\,CO\,.\,NH_2\end{matrix}$

Aus Chloracetphenylsemicarbazid durch Behandlung im Wasserbade mit Anilin erhalten, krystallisirt die Verbindung aus heissem Alkohol, worin sie schwer löslich, in kleinen, harten Kugeln, die bei 202° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{16}N_4O_2$.
Procente: N 19.72.
Gef. » » 19.29, 19.24.

Propionylphenylsemicarbazid, $C_6H_5N<\begin{matrix}CO\,CH_2\,.\,CH_3\\NHCO\,NH_2\end{matrix}$

Aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol krystallisirt die Verbindung in kleinen, kurzen Nadeln, die unter Gasentwicklung bei 185—186° sehmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{13}N_3O_2$.
Procente: C 57.97, H 6.28.
Gef. » » 57.87, » 6.27.

5-Aethyl-1-phenyl-3-oxy-1, 2, 4-triazol, $C_2H_5\,.\,\overset{\displaystyle N-C\,.\,OH}{\overset{\displaystyle \ddot{N}\qquad \ddot{N}}{C\qquad\quad}}\diagdown\!\!\diagup N\,.\,C_6H_5$

Propionylphenylsemicarbazid wurde unter Schütteln und vorsichtigem Erwärmen in 10procentiger Kalilauge gelöst. Die Lösung, welche ziemlich stark nach Ammoniak roch, wurde abgekühlt und mit Essigsäure angesäuert, wobei sich nach einer Zeit ein reichlicher krystallinischer Niederschlag abschied.

In kochendem Alkohol sehr leicht löslich, krystallisirt die Verbindung daraus in langen, vierseitigen, an den Enden schief abgeschnittenen Prismen. Sie schmilzt ohne Zersetzung bei 191—192°.

---

[1]) Da es möglich war, dass diese Verbindung unter geeigneten Verhältnissen eine intramolekulare Chlorwasserstoffabspaltung nach dem Schema:

$$C_6H_5N<\begin{matrix}CO\,.\,CH_2\,Cl\\NH\,.\,CO\,.\,NH\,H\end{matrix}$$

erleiden könne, habe ich sie im Hinblick hierauf mit verschiedenen Reagentien, wie Wasser, alkoholischer Kalilauge, Chinolin, Pyridin, Zinkoxyd und Wasser, mit oder ohne Anwendung von Wärme behandelt — bisher aber ohne eines Körpers von der erwarteten Zusammensetzung habhaft werden zu können.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{11}N_3O$.

Procente: N 22.22.

Gef. » » 22.27.

Isobutyrylphenylsemicarbazid, $C_6H_5N < \begin{matrix} CO.CH(CH_3)_2 \\ NHCONH_2 \end{matrix}$.

Die Verbindung löst sich in kochendem Alkohol ziemlich schwer, in kaltem ist sie so gut wie unlöslich. Krystallisirt in kurzen, kleinen Nadeln und schmilzt unter Gasentwicklung bei 219°.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{15}N_3O_2$.

Procente: C 59.73, H 6.79, N 19.00.

Gef. » » 59.98, » 6.84, » 19.15.

Isopropylphenyloxytriazol, $(CH_3)_2CH.\overset{\overset{N-C.OH}{\|}}{C}\ \underset{\underset{NC_6H_5}{/}}{N}$.

Durch Lösen der eben beschriebenen Verbindung bei 40—50° in der siebenfachen Menge 10procentiger Kalilauge dargestellt, krystallisirt der Körper aus heissem Alkohol in feinen Nadeln, die bei 242° schmelzen. Sehr schwer löslich in kochendem Alkohol, äusserst schwer bis unlöslich in den übrigen gewöhnlichen Lösungsmitteln. In Ammoniak ist die Verbindung sehr leicht löslich und scheidet sich bei freiwilliger, vollständiger Abdunstung der Lösung in schönen, langen, vierseitigen Prismen ab, welche kein Ammoniak enthalten.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{13}N_3O$.

Procente: C 65.03, H 6.40, N 20.69.

Gef. » » 65.17, » 6.31, » 21.14.

Das Hydrochlorat, $C_{11}H_{13}N_3O.HCl$. Das Isopropylphenyloxytriazol wird ausserordentlich leicht von kalter, gewöhnlicher Salzsäure gelöst. Wenn man sich eine concentrirte Lösung bereitet hat, so scheiden sich nach einer Weile prachtvolle, glänzende, vierseitige, oft kreuzförmig vereinigte Prismen mit zahlreichen Combinationen aus. Schon beim Erhitzen des im Exsiccator getrockneten Salzes auf 100° entweicht der ganze Chlorwasserstoffgehalt.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{13}N_3O.HCl$.

Procente: HCl 15.24.

Gef. » » 15.52.

Das Silbersalz, $C_{11}H_{12}N_3.OAg$, wird als eine aus äusserst kleinen, durchsichtigen Krystallen bestehende Fällung erhalten, wenn eine sehr verdünnte ammoniakalische Lösung des Oxytriazols mit Silbernitrat gefällt wird. Das ausgepresste Salz enthält Krystallwasser, entsprechend etwa $4^1/_2$ Mol. (ber. 20.72, gef. 20.17 pCt. Wasser), das grösstentheils schon im Vacuumexsiccator entweicht. Die folgenden analytischen Bestimmungen beziehen sich auf bei 100° getrocknetes Salz.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{12}N_3OAg$.

Procente: Ag 34.84.

Gef. » » 34.34, 35.12.

Das Acetylderivat, $C_{11}H_{12}N_3 . OCOCH_3$, krystallisirt aus Alkohol, worin es sehr leicht löslich ist, in schönen rhombischen Tafeln mit zugeschärften Kanten und mit den spitzigen zwei Ecken abgestumpft. Schmilzt langsam bei 93°.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{15}N_3O_2$.

Procente: N 17.14.

Gef. » » 17.41.

Butyrylphenylsemicarbazid, $C_6H_5N<\begin{matrix}CO . CH_2 . C_2H_5\\ NHCONH_2\end{matrix}$.

In kochendem Alkohol ist der Körper ziemlich leicht löslich. Die Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Brei von weissen Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 184°.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{15}N_3O_2$.

Procente: C 59.73, H 6.79, N 19.00.

Gef. » » 59.36, » 6.86, » 19.11.

n-Propylphenyloxytriazol, $C_3H_7 . \begin{matrix}N - C . OH\\ \ddot{C} \quad \ddot{N}\\ \diagdown \quad \diagup\\ N . C_6H_5\end{matrix}$.

In kochendem Alkohol sehr leicht löslich, krystallisirt die Verbindung daraus in schönen, wohl ausgebildeten Rhomboëdern oder rhombischen Tafeln, welche bei 160° ohne Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{13}N_3O$.

Procente: C 65.03, H 6.40.

Gef. » » 64.83, » 6.38.

Isovalerylphenylsemicarbazid, $C_6H_5N<\begin{matrix}CO . C_4H_9\\ NH . CONH_2\end{matrix}$.

Nadeln, welche ohne Gasentwicklung bei 209—210° schmelzen. In kochendem Alkohol ziemlich leicht löslich.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{17}N_3O_2$.

Procente: C 61.27, H 7.23, N 17.88.

Gef. » » 61.12, » 7.45, » 18.10.

see errata V.29, pt. 4 p. 1636

Isobutyrylphenyloxytriazol, $C_4H_9 . \begin{matrix}N - C . OH\\ \ddot{C} \quad \ddot{N}\\ \diagdown \quad \diagup\\ N . C_6H_5\end{matrix}$.

In kaltem, auch etwas verdünntem Alkohol sehr leicht löslich und sogar in kaltem Benzol leicht löslich, krystallisirt die Verbindung aus Ligroïnbenzol in schönen, farblosen Nadeln. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt sie beim Verdampfen in grossen, wohl aus-

gebildeten Rhomboëdern oder kurzen, dicken, sechsseitigen Prismen. Schmilzt etwas unscharf bei 164 — 165°.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{15}N_3O$.

Procente: C 66.36, H 6.91, N 19.36.

Gef. » » 66.04, » 6.93, » 19.75.

Das Benzoylderivat, $C_{12}H_{14}N_3 . OCOC_6H_5$, wird leicht erhalten, wenn man das Butylphenyloxytriazol in Natronlauge löst und dann mit Benzoylchlorid schüttelt. Binnen einigen Stunden setzt sich eine krystallinische Fällung ab, welche nach Abfiltriren und Waschen aus kochendem Alkohol, worin sie leicht löslich, umkrystallisirt werden kann. Hierbei schiesst die Verbindung in schönen, wohl ausgebildeten, vierseitigen, quer abgeschnittenen Prismen langsam an. Der Schmelzpunkt liegt bei 87 — 88°.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{19}N_3O_2$.

Procente: N 13.08.

Gef. » » 13.41.

α-Benzoylphenylsemicarbazid, $C_6H_5N{<}\begin{matrix}COC_6H_5\\NHCONH_2\end{matrix}$.

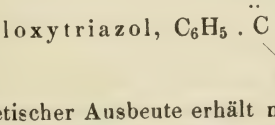
Durch Behandeln des Phenylsemicarbazids mit Benzoylchlorid in oben genannter Weise dargestellt, krystallisirt die Verbindung aus siedendem Alkohol in kleinen Krystallen, die in kaltem Alkohol sehr schwer löslich sind. Uebrigens kann die Verbindung auch durch Behandeln des nach meiner Methode bereiteten [1]) Sulfats des α-Benzoylphenylhydrazids mit Kaliumcyanat erhalten werden. Der Schmelzpunkt liegt in beiden Fällen bei 210—211°. Nach den Angaben von Michaelis und Schmidt [2]) soll der Schmelzpunkt bei 202 — 203° liegen.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{13}N_3O_2$.

Procente: C 65.88, H 5.10, N 16.47.

Gef. » » 66.06, » 5.19, » 16.11.

Diphenyloxytriazol,



In so gut wie theoretischer Ausbeute erhält man diese Verbindung, wenn man in gewöhnlicher Weise das Benzoylphenylsemicarbazid in 10 procentiger Kali- oder Natronlauge oder auch in Ammoniak löst. Noch bequemer, aber bei weitem nicht in so guter Ausbeute bekommt man den Körper, wenn man ganz einfach eine alkalische Lösung von Phenylsemicarbazid mit Benzoylchlorid schüttelt und dann mit Essigsäure das gebildete Oxytriazol ausfällt.

---

[1]) O. Widman, Ueber asymmetrische, secundäre Phenylhydrazine, Acta Nova Reg. Soc. scient. Ups. Ser. III, 1893. Diese Berichte **26**, 945. (vorl. Mitth.).

[2]) Ann. d. Chem. **252**, 300. Diese Berichte **20**, 1713.

In siedendem Alkohol sehr schwer löslich, krystallisirt das Diphenyloxytriazol daraus in langen, bei 290° schmelzenden Nadeln.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}N_3O$.

Procente: C 70.89, H 4.64, N 17.72.
Gef. » » 70.64, » 5.19, » 17.64.

Das Acetylderivat, $C_{14}H_{10}N_3 . OCOCH_3$, ist in Alkohol leicht löslich und krystallisirt in langen, vierseitigen Tafeln oder platten Nadeln, die bei 130—131° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{13}N_3O_2$.

Procente: N 15.06.
Gef. » » 15.17.

Cinnamylphenylsemicarbazid, $C_6H_5N<\begin{matrix}CO . CH : CH . C_6H_5\\ NHCONH_2\end{matrix}$.

In allen gewöhnlichen, neutralen Lösungsmitteln, sogar in siedendem Amylalkohol, äusserst schwer löslich, krystallisirt die Verbindung in bei 241—242° schmelzenden Nadeln.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{15}N_3O_2$.

Procente: C 68.32, H 5.34, N 14.95.
Gef. » » 68.01, 67.98, » 5.52, 5.77, » 14.91.

Styrenylphenyloxytriazol[1]), $C_6H_5 . CH : CH . \begin{matrix}\overset{\cdot\cdot}{N}-\overset{\cdot\cdot}{C} . OH\\ \overset{\cdot\cdot}{C} \quad \overset{\cdot\cdot}{N}\\ \diagdown \quad \diagup\\ N . C_6H_5.\end{matrix}$
(Phenylvinylphenyloxytriazol.)

Diese Verbindung kann auch in oben beschriebener Weise dargestellt werden; da aber das Kaliumsalz in 10 procentiger Kalilauge so gut wie unlöslich ist, muss man eine viel verdünntere Kalilauge anwenden. Weil der Körper in gewöhnlichen Lösungsmitteln viel zu schwer löslich ist, muss man ihn aus kochendem Eisessig umkrystallisiren. Er scheidet sich daraus in feinen, bei 287° schmelzenden Nadeln ab. Die Substanz ist gegen Hitze sehr beständig und erstarrt nach dem Schmelzen krystallinisch mit unverändertem Schmelzpunkt.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{13}N_3O$.

Procente: C 73.00, H 4.94, N 15.97.
Gef. » » 72.60, » 5.21, » 15.95.

Das Natriumsalz, $C_{16}H_{12}N_3 . ONa + 3^1/_2 H_2O$. Das Styrenylphenyloxytriazol löst sich leicht beim Erwärmen in 10 procentiger Sodalauge. Lässt man die Lösung erkalten, so setzen sich feine,

[1]) Da bisher das Radical $C_6H_5 . CH : CH$-(Phenylvinyl) keinen besonderen Namen erhalten hat, obwohl der Mangel daran sich in mehreren Fällen hat erkennen lassen, erlaube ich mir die Anwendung von »Styrenyl« vorzuschlagen — ein Name, der normal aus »Styren«, der modernen Form für Styrol (vergl. «Benzen« für Benzol) gebildet ist und übrigens mit »Propenyl«, »Butenyl« u. s. w. in gutem Einklang steht.

gelbliche Nadeln ab, so dass Alles erstarrt. Die Krystalle sind in reinem Wasser löslich, giesst man aber die Lösung in 10 procentige Sodalauge ein, so fällt das Salz wieder aus. Sowohl die Lösungen als das trockne Salz besitzen eine schöne, aber ziemlich schwache grüngelbe Fluorescenz. Das ausgepresste Salz enthält $3^1/_2$ Mol. Krystallwasser, das grösstentheils schon im Vacuumexsiccator entweicht.

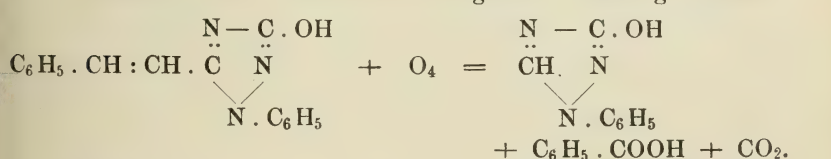
Analyse: Ber. für $C_{16}H_{12}N_3 . ONa + 3^1/_2 H_2O$.
Procente: Na 6.63, H_2O 18.10.
Gef. » » 6.61, » 18.26 (bei 100°).

Um womöglich eine Phenyloxytriazolcarbonsäure darzustellen, habe ich das Styrenylphenyloxytriazol mit Kaliumpermanganat oxydirt.

Das Oxytriazol wurde in kalter, sehr verdünnter Kalilauge gelöst und mit einer ziemlich verdünnten Chamäleonlösung versetzt, bis der Geruch nach Benzaldehyd verschwunden war. Während der Reaction trat eine beträchtliche Kohlensäureentwicklung ein. Die Lösung wurde mit schwefliger Säure entfärbt und dann einige Tage in Ruhe gelassen, wobei eine krystallinische Fällung sich abschied. Nach der Reinigung erwies sich diese Substanz in Hinsicht auf ihre Eigenschaften und Zusammensetzung mit dem von mir schon früher beschriebenen[1]) Phenyloxytriazol identisch. Der Schmelzpunkt, der vorher nicht bestimmt worden war, lag bei 273—274°.

Analyse: Ber. für $C_8H_7N_3O$.
Procente: N 26.09.
Gef. » » 26.24.

Die Reaction war offenbar nach folgender Gleichung verlaufen:



$$C_6H_5 . CH : CH . \underset{\underset{N . C_6H_5}{\diagdown\diagup}}{\overset{\overset{N}{\cdot\cdot}}{C}\overset{-\overset{\cdot\cdot}{C}.OH}{N}} + O_4 = \underset{\underset{N . C_6H_5}{\diagdown\diagup}}{\overset{\overset{N}{\cdot\cdot}}{CH}\overset{-\overset{\cdot\cdot}{C}.OH}{N}} + C_6H_5 . COOH + CO_2.$$

Fräulein cand. phil. Astrid Cleve, deren werthvoller Unterstützung ich mich bei der vorstehenden Arbeit zu erfreuen gehabt habe, wofür ich ihr meinen besten Dank ausspreche, hat die Verfolgung dieser Untersuchung, namentlich die Ueberführung der Oxytriazole in Triazole, übernommen.

Upsala, Universitätslaboratorium, Juni 1896.

---

[1]) Diese Berichte 26, 2613.

355. O. Widman: Ueber das Hydroxytheophyllin.

(Eingegangen am 14. Juli.)

In der Hoffnung, die in dem vorstehenden Aufsatz beschriebene Condensationsmethode auch in anderen Fällen verwerthen zu können, habe ich meine Aufmerksamkeit auf die Analogie gerichtet, welche in den folgenden Gleichungen zum Ausdruck kommt:

1) $\underset{\text{Acidylphenylsemicarbazid}}{\begin{matrix} C_6H_5 . N . NH . CO . NH_2 \\ R . CO \end{matrix}} = \underset{\text{Alkylphenyloxy(aci)triazol.}}{\begin{matrix} C_6H_5 . N . NH \\ R . C = N \end{matrix}} > CO + H_2O$

2) $\underset{\text{Hydroxyxanthin}}{\begin{matrix} NH . CH : C . NH . CO . NH_2 \\ CO . NH . CO \end{matrix}} = \underset{\text{Xanthin.}}{\begin{matrix} NH . CH : C . NH \\ CO . NH . C = N \end{matrix}} > CO + H_2O$

Auf Grund dieser Analogie erschien es möglich, dass das durch die schönen Untersuchungen Behrend's bekannte Hydroxyxanthin durch Einwirkung von verdünnter Kalilauge zu Xanthin condensirt werden könnte. Bekanntlich hat Behrend selbst viele vergebliche Versuche gemacht, diese Wasserabspaltung hervorzurufen.

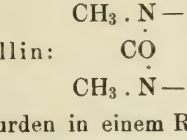
Beim Ausführen der angedeuteten Versuche hat es sich aber gezeigt, dass das Hydroxyxanthin, welches sich in Alkalilauge leicht löst, beim Erwärmen der alkalischen Lösung unberührt bleibt, beim längeren Kochen aber unter Ammoniakentwicklung und Zerstörung der Carbamidogruppe in das Aminouracil übergeht, ehe die erwünschte Condensation eintritt.

Da das Misslingen dieses Versuches darauf beruhen konnte, dass das Ausgangsmaterial selbst saure Eigenschaften besitzt und ein prädisponirender Einfluss zur Bildung eines alkalilöslichen Körpers sich deshalb nicht geltend machen kann (siehe vorstehenden Aufsatz), so führte ich das Hydroxyxanthin durch Methylirung in ein früher nicht beschriebenes Hydroxytheophyllin über und unterwarf dasselbe der gleichen Behandlung. Dabei sollte ich im günstigen Falle das Theophyllin erhalten, welches von Kossel in Theeblättern aufgefunden und unlängst von Emil Fischer in glänzender Weise synthetisirt worden ist. Der Versuch, das Hydroxytheophyllin mit Alkalien zu erwärmen, gab indessen kein Condensationsproduct, weil der Körper zu leicht Ammoniak verliert und in ein Aminodimethyluracil zurückgeführt wird. Um die Ammoniakabspaltung zu verhindern, habe ich übrigens das Hydroxytheophyllin auch mit stärkstem Ammoniak erhitzt, gleichfalls ohne das gesuchte Theophyllin zu erhalten. Der Versuch ergab statt dessen einen schönen, wohl krystallisirenden Körper, dessen Zusammensetzung ich jedoch wegen Mangel an Material nicht habe ermitteln können.

Zur Darstellung des Hydroxyxanthins bin ich im Allgemeinen den Vorschriften von Behrend und seinen Mitarbeitern gefolgt. Nur bei der Reduction des Nitrouracilkaliums habe ich die Methode wesentlich modificirt. Behrend[1]) reducirte in saurer Lösung mit Zinn oder später mit Zink und Salzsäure, bekam aber dabei als Nebenproduct grössere oder kleinere Mengen Oxyuracil; ich habe als Reductionsmittel Ferrohydrat in alkalischer Lösung mit sehr gutem Erfolg angewandt.

Portionen von 5 g wurden in 100 g warmem Wasser gelöst und mit Lösungen von 44 g Eisenvitriol und 15 g Natriumhydrat (oder der entsprechenden Menge Ammoniak) gleichzeitig aber nach und nach vermischt. Nach beendeter Reaction wurde die noch warme Lösung durch zwei Saugfilter filtrirt. Wenn die Lösung ziemlich concentrirt ist, so krystallisirt beim Erkalten ein Theil des gebildeten Aminouracils aus, weil diese Verbindung in Natriumsulfat oder Ammoniumsulfat enthaltenden alkalischen Lösungen schwer löslich ist. Oxyuracil wird auf diese Weise garnicht gebildet. Säuert man das Filtrat schwach an und setzt direct Kaliumcyanat zu, so krystallisirt das gebildete Hydroxyxanthin binnen ein paar Tagen grösstentheils aus. Die Ausbeute an Hydroxyxanthin aus angewendetem Nitrouracilkalium beträgt nach diesem Verfahren etwa 65 pCt. von der theoretischen.

Hydroxytheophyllin:



5 g Hydroxyxanthin wurden in einem Rohr mit einer Lösung von 1.35 g Natrium in etwas verdünntem Methylalkohol übergossen und dann mit so vielem Wasser vermischt, dass Alles in der Wärme gelöst werden konnte. Nach Zusatz von 10 g Jodmethyl wurde das zugeschmolzene Rohr etwa 8 Stunden auf 130—140° erhitzt. Die stark alkalisch reagirende Lösung roch nach dem Concentriren im Wasserbade stark nach Ammoniak, weil die Carbamidogruppe während des Erhitzens zerstört worden war. Beim Ansäuern der Lösung mit Essigsäure entstand keine Fällung, beim nachherigen Zusatze von Kaliumcyanat schied sich aber ein amorpher Niederschlag ab, der aus warmem Wasser umkrystallisirt werden konnte.

Das Hydroxytheophyllin krystallisirt in schönen, kleinen, schiefen, vierseitigen Tafeln oder schiefen Kuben, die erst bei sehr starkem Erhitzen unter Gasentwicklung schmelzen. Der Schmelzpunkt liegt jedenfalls oberhalb 290°. Unlöslich in kalter gewöhnlicher Salzsäure, löst sich die Verbindung in warmer ziemlich leicht. Beim Verdampfen

[1]) Ann. d. Chem. **229**, 38, **240**, 6.

zur Trockne mit Salpetersäure giebt sie einen carminrothen Rückstand, welcher von Ammoniak violet gefärbt wird.

Analyse: Ber. für $C_7H_{10}N_4O_3$.

Procente: C 42.43, H 5.05, N 28.28.

Gef. » » 42.05, » 5.25, » 28.09.

In kalter Natronlauge löst sich die Verbindung nicht, beim Erwärmen geht sie leicht in Lösung, wird aber bald unter Zerstörung der Carbamidogruppe und Ammoniakentwicklung in ein Dimethylaminouracil übergeführt, was daraus erhellt, dass die angesäuerte Lösung nach Zusatz von Kaliumcyanat wieder Hydroxytheophyllin absetzt.

Mit stärkstem Ammoniak im geschlossenen Rohr $1^1/_2$ Stunde bei 140^0 erhitzt, gab das Hydroxytheophyllin beim Verdampfen der Lösung zur Trockne einen auch in kaltem Wasser äusserst leicht löslichen Rückstand, der sich in Alkohol schwerer löslich erwies und daraus in zolllangen, spröden Platten und breiten, bei 163^0 schmelzenden Nadeln krystallisirte. In wässriger Lösung mit Kaliumcyanat und Essigsäure behandelt, gab der neue Körper kein Carbamidoderivat. Nach Verdampfen mit Salpetersäure verhielt er sich wie das Hydroxytheophyllin. Wegen Mangel an Material habe ich ihn nicht weiter untersuchen können.

Upsala. Universitätslaboratorium. Juni 1896.

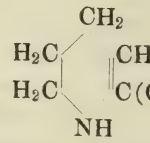
---

356. Richard Wolffenstein: Ueber stereoisomere Coniine.

[V. Mittheilung[1].]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 11. Mai vom Verf.)

In einer früheren Abhandlung[2]) berichtete ich über das Vorkommen von γ-Coniceïn



im natürlichen Coniin. Dieses γ-Coniceïn, das Lellmann[3]) schon durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Chlorconiin synthetisch erhalten hatte, musste sich nach demselben Autor wieder in Coniin verwandeln lassen.

Diese Reduction führte ich zweckmässig so aus, dass die Base (4.5 g) in Aethylalkohol gelöst mit Natriumstückchen (5 g) in rascher

[1]) Diese Berichte 27, 2611, 2615; 28, 302, 1459.

[2]) Ibidem 28, 302. [3]) Ibidem 22, 1000.

Folge versetzt wurde. Die so eingeleitete Reaction wurde durch Erwärmen auf dem Wasserbade beendigt. Dadurch gewann man 4.8 g reinstes salzsaures Coniin, aus dem die Base frei gemacht bei 166° (756 mm) sott.

Analyse: Ber. für $C_8H_{17}N$.

Procente: C 75.6, H 13.4.
Gef. » » 75.4, » 13.5.

Das specifische Gewicht betrug bei 20° 0.8447. Die Base war optisch inactiv.

Bei der einfachen Darstellungsweise des γ-Coniceïns und der quantitativen Ueberführung desselben in inactives Coniin ist so ein einfacher Weg angezeigt zur Gewinnung dieser sonst schwer zugänglichen Base.

Von den Salzen des inactiven Coniins erforderte in erster Linie das Platinsalz ein besonderes Interesse, da die Eigenschaften dieser letzteren Verbindung Ladenburg[1]) zu wichtigen theoretischen Schlussfolgerungen über die Stereochemie der Coniine veranlassten. Ladenburg nimmt nämlich an, dass neben den drei Coniinen — dem inactiven Coniin, dem Rechts- und Links-Coniin —, die ihre Existenz dem asymmetrischen Kohlenstoff verdanken, noch ein viertes Coniin — das Isoconiin — besteht, welches durch die Asymmetrie des dreiwerthigen Stickstoffatoms seine Existenzerklärung findet. Dieses »Isoconiin«, das optisch activ ist, soll sich nun in chemischer Beziehung von den anderen Coniinen durch die Schwerlöslichkeit seines Platindoppelsalzes in Aetheralkohol (2 Theile Aether, 1 Theil Alkohol) unterscheiden, und ist auch auf diese Eigenschaft seine Trennung von den anderen Coniinen basirt. Zur näheren Charakterisirung des Isoconiinplatindoppelsalzes wird ferner noch angegeben, dass dasselbe dimorph auftritt und zwar in rhombischen Krystallen vom Schmp. 175° und in monoklinen Krystallen vom Schmp. 160°. Beide Krystallformen sind gemessen worden.

Vor etwa zwei Jahren[2]) fand ich nun, dass diese ersteren rhombischen Krystalle Ladenburg's sich identisch erwiesen mit dem Platinsalz des Rechtsconiins.

Bei der näheren Untersuchung des hier vorliegenden Platinsalzes des inactiven Coniins zeigte sich nun die auffallende Thatsache, dass auch dieses Platinsalz in Alkohol-Aether sehr schwer löslich war:

100 g absoluter Alkohol-Aether lösten bei 21° C 0.031 g.

100 g Alkohol (94 pCt.) - Aether (0.722) lösten bei 21° C 0.251 g.

Der Schmelzpunkt des Platinsalzes lag bei 160° C.

So stimmten alle Eigenschaften des inactiven Coniinplatins mit dem monoklinen Isoconiinplatinsalz zusammen, und ergab dann auch die krystallographische Messung völlige Uebereinstimmung beider Salze.

[1]) Ladenburg, diese Berichte **26**, 854; **27**, 859.

[2]) Diese Berichte **27**, 2615.

Diese Uebereinstimmung wurde von Hrn. Dr. Müller, Privatdocent an der Technischen Hochschule Berlin, erkannt und durch Messungen des Hrn. S. Friedländer[1]) bestätigt. Beiden Herren spreche ich für die mühevolle krystallographische Untersuchung meinen besten Dank aus. Hr. S. Friedländer berichtet Folgendes:

»Die dünnen tafelförmigen monoklinen Krystalle von hellrother Farbe sind zweifellos identisch mit den von Milch[2]) gemessenen Krystallen, die von Ladenburg dargestellt wurden. Die für diese Krystalle sich ergebenden Werthe sind unter Beibehaltung der Milch'schen Aufstellung folgende:

Friedländer:	Milch:
Krystallsystem: Monoklin.	Krystallsystem: Monoklin.
$<)^{-}\ \beta = 64^{0}\,30'$	$<)^{-}\ \beta = 64^{0}\,30'$.
Beobachtete Formen:	Beobachtete Formen:
$a = \infty \breve{P} \infty$ (100)	$a = (100)\ \infty \breve{P} \infty$
$c = o\,P$ (001)	$c = (001)\ o\,P$
$m = \infty\,P$ (110)	$m = (110)\ \infty\,P$
$v = \breve{P} \infty$ (011)	$v = (011)\ \breve{P} \infty$
$o = +\,P$ (11$\bar{1}$)	$o = (11\bar{1})\ +\,P$

Winkeltabelle:	Winkeltabelle:	
Gemessen	Berechnet	Gemessen
$a : c = 64^{0}30'$	$a : c = 64^{0}\,30'$	$64^{0}\,29'$
$c : v = 43^{0}15'$	$c : v = 43^{0}\,25'$	$43^{0}\,32'$
$o : m = 45^{0}23'$	$o : m = 45^{0}\,22'$	$45^{0}\,23'$
$v : v = 88^{0}26'$	—	—

Von einer weiteren Messung sowie Berechnung des Axenverhältnisses wurde Abstand genommen, da das nothwendiger Weise dieselben Zahlen ergeben musste, weil gleiche Winkel zu Grunde lagen, und da ferner die Uebereinstimmung des Fundamentalwinkels β sowie der übrigen Winkel die Identität der Wolffenstein'schen mit den Ladenburg'schen Krystallen zur Evidenz bewies.

Die tafelförmige Gestalt der Krystalle ist bedingt durch die vorherrschende Ausbildung der Basis $o\,P$ (c); das Orthopinakoïd $\infty \breve{P} \infty$ (a), Prisma $\infty\,P$ (m) und Klinodoma $\breve{P} \infty$ (v) sind nur untergeordnet vorhanden. Die Pyramide $+\,P$ (o) wurde nur an wenigen Krystallen beobachtet. Die optische Orientirung bestätigte den monoklinen Charakter der Krystalle. Die Krystalle sind öfter ausserordentlich verzerrt und zeigen dann scheinbar rhombischen lang prismatischen Habitus«.

---

[1]) In einer früheren Abhandlung (diese Berichte 27, 2620) wurde aus Versehen J. Friedländer statt S. Friedländer gesetzt.

[2]) Diese Berichte 26, 854; 27, 859.

Das »Isoconiin« stellt also keine stereochemisch selbständige Form eines Coniins dar, sondern ein blosses Gemenge von Rechtsconiin mit inactivem Coniin.

Berlin, Organisches Laboratorium der Techn. Hochschule.

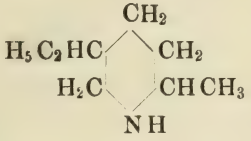
---

357. L. Levy und R. Wolffenstein: Ueber stereoisomere Copellidine.

[II. Mittheilung.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 11. Mai von R. Wolffenstein.)

In einer vorläufigen Mittheilung[1]) hatten wir die Bildung eines »Isocopellidins«:



beschrieben, das bei der Reduction des Collidins entsteht und mit dem bisher bekannten Copellidin[2]) stereoisomer ist. Wir haben diese Versuche jetzt im grösseren Maassstabe wiederholt — als Ausgangsmaterial dienten 500 g Collidin-Rohbase — und können wir unsere damaligen vorläufigen Angaben im Folgenden erweitern.

Was zunächst die Trennung des Isocopellidins vom Copellidin betrifft, so basirten wir dieselbe auf die grosse Lösungsfähigkeit des salzsauren Isocopellidins in Aceton und auf seine starke Hygroskopicität — zwei Eigenschaften, durch die es sich vom salzsauren Copellidin scharf unterscheidet. Die Abscheidung des salzsauren Isocopellidins vom salzsauren Copellidin wurde nun so vorgenommen, dass das Gemisch der beiden salzsauren Salze zuerst mit Aceton gewaschen wurde, wodurch das salzsaure Copellidin ganz rein zurückblieb, während in das Filtrat das salzsaure Isocopellidin ging, doch mit einer gewissen Menge des Copellidinsalzes verunreinigt. Um es vom letzteren quantitativ zu befreien, wurde die Acetonlösung verdunstet und das restirende syrupöse Salz mehrere Tage in das Vacuum gestellt, wodurch die ganze Masse krystallinisch erstarrte. Dieses Krystallgemenge wurde dann auf porösen Thon fein zertheilt und an der Luft 1—2 Tage stehen gelassen, wodurch das syrupöse Isocopellidinsalz in den Thon eingesaugt wurde, während das luftbeständige salzsaure Copellidin zurückblieb. Der Thon wurde dann mit Aceton

[1]) Diese Berichte 28, 2270.

[2]) Dürkopf, Ann. d. Chem. 247, 90.

wiederum ausgekocht, das Aceton abdestillirt und der verbleibende Syrup noch zwei Mal derselben eben beschriebenen Behandlung unterworfen.

Aus den salzsauren Salzen der beiden Copellidine wurden die Basen freigemacht und mittels Rechts-Weinsäure in die optisch activen Formen übergeführt. Die Eigenschaften der so erhaltenen sechs stereoisomeren Copellidine sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

	Copellidin (Racemisch)	Copellidin (Rechts)	Copellidin (Links)	Iso-Copellidin (Racemisch)	Iso-Copellidin (Links)	Iso-Copellidin (Rec
Siedepunkt . . .	162 bis 162.5° C. (759 mm)	162.2 bis 162.8° C. (772 mm)	162 bis 164° C. (762 mm)	162 bis 164° C. (763 mm)	162.2 bis 162.5° C. (776 mm)	163 166 (770
Spec. Gewicht . .	0.8362 (18° C.)	0.8375 (15° C.)	0.8347 (19° C.)	0.8484 (21° C.)	0.8435 (17° C.)	0 8 (18°
Specifisches Drehungsvermögen	—	+ 36 93°	— 16.26°	—	— 57.03°	+ 4.
Schmp. des HCl-Salzes	173°	215°		zerfliesslich		
» » HBr . .	169°	216°		108—114°	113—115°	
» » Goldsalzes	105°	89°		75—85°	115°	
» » Bitartrats .	—	61°	Syrup	—	61—62°	Syr

Die Stereoisomerie beider Copellidine beruht nach unserer Meinung auf den beiden möglichen Stellungen der Methyl- zur Aethylgruppe. Ein Mal befinden sich die beiden in *cis*-Stellung:

$$\begin{array}{ccccccccc} & H & H & & H & H & H & & \\ \leftarrow & C & - & C & - & C & - & C & - & N & \rightarrow \\ & H & & C_2H_5 & H & H & CH_3 & H & \end{array}$$

das andere Mal in *trans*-Stellung:

$$\begin{array}{ccccccccc} & H & C_2H_5 & & H & H & H & & \\ \leftarrow & C & - & C & - & C & - & C & - & N & \rightarrow \\ & H & H & & H & H & CH_3 & H & \end{array}$$

Diese Theorie findet in den vorliegenden Experimenten ihre volle Bestätigung.

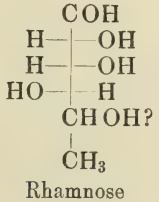
Berlin. Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule.

358. Emil Fischer und Heinrich Herborn: Ueber Isorhamnose.

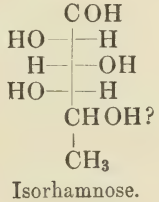
(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. E. Fischer.)

Zu den bisher bekannten 3 Methylpentosen, Rhamnose, Chinovose und Fucose, haben wir eine vierte gefunden, welche nach ihrer Abstammung Isorhamnose heissen soll. Für die Bereitung derselben diente die schon so oft mit Erfolg benutzte Methode, d. h. die Umlagerung der Rhamnonsäure durch Erhitzen mit Pyridin und Reduction der hierbei entstehenden Isorhamnonsäure durch Natriumamalgam.

Nach allen bisherigen Erfahrungen beschränkt sich die sterische Umlagerung durch Pyridin bei den einbasischen Säuren der Zuckergruppe auf das dem Carboxyl benachbarte asymmetrische Kohlenstoffatom. Demzufolge würden Rhamnose und Isorhamnose im selben Verhältniss zu einander stehen wie Glucose und Mannose. Bei Annahme der früher aufgestellten sterischen Formel der Rhamnose ergiebt sich mithin für die Iso-Verbindung die folgende Configuration:

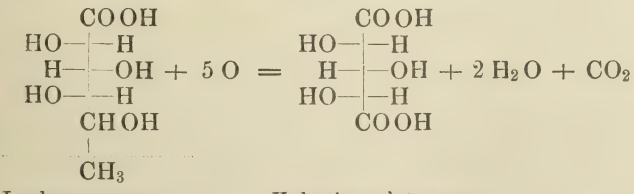


Rhamnose



Isorhamnose.

Die Verwandlungen des Zuckers stehen mit dieser Auffassung in vollkommenem Einklang. Er liefert mit Phenylhydrazin dasselbe Osazon wie die Rhamnose. Vor allen Dingen aber wird die ihm entsprechende Isorhamnonsäure durch Oxydation in die inactive Xylotrioxyglutarsäure verwandelt, während die Rhamnose bezw. Rhamnonsäure unter denselben Bedingungen *l*-Trioxyglutarsäure giebt. Mit Hülfe der Configurationsformeln war dies Resultat vorauszusehen. Denn da das Methyl nach den früheren Erfahrungen bei der Oxydation mit Salpetersäure abgespalten wird, so kann die Bildung der Trioxyglutarsäure, wenn sterische Verschiebungen ausgeschlossen sind, nur im Sinne des folgenden Schemas von statten gehen:



Isorhamnonsäure

Xylotrioxyglutarsäure.

Darstellung der Rhamnonsäure.

Für die späteren Versuche war viel Rhamnonsäure erforderlich. Die Möglichkeit, dieselbe ohne allzu grosse Mühe zu bereiten, verdanken wir der Güte des Herrn Dr. R. Geigy in Basel, welcher uns wiederholt grössere Quantitäten Rhamnose zum Geschenk machte.

Die Oxydation des Zuckers zur Säure ist von Will und Peters [1]) ausgeführt. Wir haben ihre Vorschrift nur in Einzelheiten und zwar folgendermaassen geändert:

500 g Rhamnose wurden in 3 L warmem Wasser gelöst, auf etwa 20° abgekühlt und 1 kg Brom hinzugegeben. Dasselbe löste sich beim öfteren Umschütteln im Laufe von mehreren Stunden. Die Mischung blieb 3 Tage bei Zimmertemperatur stehen und wurde dann in einer Porzellanschale unter heftiger Bewegung der Flüssigkeit bis zum Verschwinden des Broms gekocht. Es ist vortheilhaft, diese Operation so rasch wie möglich zu beenden, da die Rhamnonsäure beim längeren Kochen mit Mineralsäuren partiell verändert wird. Nachdem in einer Probe der Flüssigkeit jetzt der Bromwasserstoff titrimetrisch bestimmt war, fügte man zu der erkalteten Lösung die berechnete Menge Bleicarbonat, welches mit Wasser angeschlemmt war. Das Filtrat wurde durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreit und nach dem Wegkochen des überschüssigen Schwefelwasserstoffes so lange mit Silberoxyd geschüttelt, bis der kleine Rest des Bromwasserstoffes gänzlich gefällt war. Kocht man das Filtrat zuletzt mit Thierkohle, so wird die kleine Quantität von gelöstem Silber durch Reduction abgeschieden und die Flüssigkeit zugleich geklärt und entfärbt. Das Filtrat wird am besten bei 15 mm Druck verdampft, wobei es sich nur wenig färbt. Bei genügender Concentration scheidet sich das Rhamnolacton in fast farblosen Krystallen ab. Die Mutterlauge giebt beim weiteren Verdampfen eine zweite Krystallisation, welche beim Aufstreichen auf Thonteller von dem anhaftenden gelben Syrup leicht befreit werden kann. Die Ausbeute an Rhamnolacton betrug 80 pCt. der Theorie und das Product war nahezu farblos. Zur völligen Reinigung genügte einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Aceton.

Den älteren Angaben über die Rhamnonsäure haben wir folgende Beobachtungen zuzufügen, welche für die Scheidung von der Isorhamnonsäure wichtig sind.

1. Das Rhamnolacton ist in kaltem Aceton ziemlich schwer löslich. 6.5318 g der bei 20° gesättigten Lösung enthielten 0.2325 g Lacton, mithin lösen 100 Theile Aceton bei 20° 3.85 Theile Rhamnolacton.

2. Das Brucinsalz, welches durch ½ stündiges Kochen der concentrirten wässrigen Lösung des Lactons mit Brucin und Abdampfen

[1]) Diese Berichte 21, 1813.

der Lösung zunächst als Syrup erhalten wird, erstarrt beim Erkalten sofort und kann durch Waschen mit Alkohol bequem von überschüssiger Base befreit werden. Es krystallisirt viel leichter als die Metallverbindungen der Säure. Es löst sich schon in der dreifachen Menge siedendem Alkohol völlig auf und scheidet sich daraus in der Kälte langsam in farblosen, häufig strahlenförmig verwachsenen Nadeln ab. Bei 100° getrocknet, fängt es gegen 120° an zu sintern und schmilzt völlig bis 126°.

Isorhamnonsäure.

200 g Rhamnolacton wurden in 1 L Wasser gelöst und nach Zusatz von 170 g Pyridin im Autoclaven 3 Stunden im Oelbad auf 150—155° erhitzt. Die Flüssigkeit war dann stark braun und trübe. Sie wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge Barythydrat, welches in heissem Wasser gelöst war, bis zum Verschwinden des Pyridins gekocht, dann der Baryt genau durch Schwefelsäure ausgefällt und die Mischung schliesslich durch Kochen mit Thierkohle entfärbt. Das Filtrat hinterliess beim Verdampfen einen Syrup, welcher nach 12 Stunden eine reichliche Menge Rhamnolacton krystallinisch abschied. Beim Auslaugen mit kaltem Aceton wurde der die Krystalle durchtränkende Syrup völlig gelöst. Beim Verdampfen dieser Lösung schied der resultirende Syrup von Neuem Krystalle ab, und nachdem diese Operation drei Mal wiederholt war, betrug die Menge des zurückgewonnenen Rhamnolactons 25 pCt. der angewandten Quantität. Schliesslich hinterliess das Aceton einen Syrup, welcher nicht mehr krystallisirte und welcher alle Isorhamnonsäure, aber ausserdem auch noch viel Rhamnonsäure enthielt.

Für die Isolirung der ersteren diente jetzt das Brucinsalz. Um dasselbe zu erhalten, wurden 3 Theile Syrup mit 30 Theilen Wasser und 7.2 Theilen Brucin $^1/_2$ Stunde gekocht und die klare Lösung auf dem Wasserbad verdampft. Der hierbei bleibende Syrup erstarrte beim Erkalten zu schönen glänzenden Nadeln. Die Krystallmasse wurde zunächst zur Entfernung des überschüssigen Brucins mit kaltem Alkohol sorgfältig ausgelaugt und der Rückstand, welcher ungefähr 7 Gewichtstheile betrug, mit 17 Gewichtstheilen absolutem Alkohol ausgekocht. Dabei blieb ein Rückstand, welcher heiss filtrirt und dann nochmals mit ungefähr 12 Gewichtstheilen heissem Alkohol in der gleichen Weise behandelt wurde. Jetzt blieben 2.8 Gewichtstheile Brucinsalz der Isorhamnonsäure zurück, welches seinen Schmelzpunkt 165° nicht mehr veränderte. 200 g Rhamnolacton gaben 115 g von diesem reinen Brucinsalz. Zur Umwandlung in die Säure wurde dasselbe in heisser wässriger Lösung mit Baryumhydroxyd zerlegt und das ausgeschiedene Brucin nach dem Erkalten abfiltrirt. Die Mutterlauge wurde zur Trockne verdampft und der Rückstand wiederholt

mit Alkohol ausgekocht, um den Rest des Brucins vollends zu entfernen. Dann wurden die Baryumverbindungen wieder in Wasser gelöst, durch Schwefelsäure das Metall genau ausgefällt und das Filtrat zum Syrup verdampft. Derselbe war ein Gemenge von Isorhamnonsäure mit ihrem Lacton. Um letzteres zu isoliren, wurde der Syrup wiederholt und bis zur Erschöpfung mit Essigäther ausgekocht. Aus der durch Verdampfen concentrirten Essigätherlösung schied sich beim Erkalten das Isorhamnolacton in fast farblosen Krystallen ab. Die Ausbeute an diesem Product betrug 9.5 pCt. des angewandten Rhamnolactons.

Das Präparat wurde für die Analyse und die Bestimmung der physikalischen Constanten zwei Mal aus heissem Aceton, wovon ungefähr 60 Theile nöthig sind, umkrystallisirt. Die bei 100° getrocknete Substanz gab folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für $C_6H_{10}O_5$.

Procente: C 44.44, H 6.17.

Gef. » » 44.49, » 6.25.

Der Schmelzpunkt des Isorhamnolactons ist nicht scharf. Es sintert zuerst und schmilzt vollständig zwischen 150—152°(corr. 152—154°). Schnell weiter erhitzt färbt es sich zwischen 190 und 200° braun.

In Wasser ist es sehr leicht löslich und wird davon sehr bald theilweise in die Säure verwandelt. Infolgedessen zeigt die Flüssigkeit auch eine rasche Veränderung des Drehungsvermögens. So drehte eine Lösung von 20° mit 8.903 pCt. Lacton und dem spec. Gew. 1.032 eine Minute nach der Bereitung im 2 Decimeterrohr 11.4° nach links, woraus sich die specifische Drehung $[\alpha]_D^{20°} = -62.02$ berechnet. Aber schon nach etwa 20 Minuten war das Drehungsvermögen auf — 46 gesunken. Nach 24 Stunden blieb dasselbe constant, betrug dann aber nur noch — 5.21, und die Flüssigkeit war stark sauer.

In heissem Methylalkohol löst sich das Isorhamnolacton auch noch ziemlich leicht und krystallisirt daraus, wenn man rasch operirt hat, beim Erkalten in langgestreckten Tafeln, welche öfters wie Nadeln aussehen. Es ist aber nicht rathsam, den Methylalkohol zur Krystallisation des Lactons zu benutzen, weil beim Kochen der Lösung leicht Esterbildung eintritt. Aehnlich verhält sich der Aethylalkohol, welcher übrigens das Lacton nicht so leicht löst.

Die Löslichkeit nimmt dann stufenweise noch ab bei Aceton, Essigäther und gewöhnlichem Aether, worin es fast unlöslich ist.

Von den Salzen wurde nur die oben schon erwähnte Brucin-Verbindung krystallisirt erhalten. Sie schmilzt nicht ganz scharf gegen 165° (corr. 167°) und löst sich sehr leicht in Wasser. Von heissem Alkohol wird sie erheblich schwerer gelöst, als die entsprechende

Verbindung der Rhamnonsäure. Bei 100° getrocknet scheint sie die Formel $C_6H_{12}O_6 . C_{23}H_{26}N_2O_4$ zu haben.

Analyse: Ber. für $C_6H_{12}O_6 . C_{23}H_{26}N_2O_4$
Procente: N 4.87.
Gef. » » 4.81.

Das Phenylhydrazid der Isorhamnonsäure entsteht sehr leicht beim Erhitzen des Lactons mit der gleichen Menge Phenylhydrazin im Wasserbade. Die flüssige Mischung färbt sich erst roth und erstarrt dann krystallinisch. Das überschüssige Phenylhydrazin lässt sich durch Waschen mit Aether entfernen. Zur Analyse wurde das Phenylhydrazid aus der 5 fachen Menge heissen Alkohols umkrystallisirt und die so erhaltenen feinen biegsamen Nadeln im Vacuum getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{18}N_2O_5$.
Procente: C 53.33, H 6.67, N 10.37.
Gef. » » 53.27, » 6.78, » 10.39.

Die Verbindung ist in Wasser leicht, in Aceton dagegen recht schwer löslich. Sie sintert gegen 148° und schmilzt völlig bei 152°.

Verwandlung der Isorhamnonsäure in Xylotrioxyglutarsäure.

Die Oxydation vollzieht sich unter ähnlichen Bedingungen wie die von Will und Peters[1]) studirte Ueberführung der Rhamnose in *l*-Trioxyglutarsäure. Nur ist zur Erzielung einer guten Ausbeute eine grössere Menge Salpetersäure nöthig.

4 g Isorhamnolacton wurden mit 16 g Salpetersäure vom spec. Gew. 1.20 in einem mit Luftkühler verbundenen Kölbchen 48 Stunden auf 50—55° erwärmt. In der Flüssigkeit, welche sich alsbald rothbraun färbt, tritt nach kurzer Zeit eine schwache, aber stetige Gasentwicklung ein, welche gegen Ende der Operation wieder aufhört. Zur Verjagung der überschüssigen Salpetersäure ist es zweckmässig, die Lösung im Vacuum bei 40—50° zu verdampfen, dann den Rückstand in etwas Wasser zu lösen und in derselben Art nochmals zum Syrup einzudunsten. Der gelbe Rückstand wurde dann in 70 ccm Wasser gelöst und mit überschüssigem Calciumcarbonat ½ Stunde gekocht und zum Schluss noch mit wenig Thierkohle in der Hitze behandelt. Das erkaltete, rothbraune Filtrat schied beim 12stündigen Stehen ein bräunlich gefärbtes, krystallinisches Kalksalz ab, und die Mutterlauge gab beim Eindampfen im Vacuum auf etwa ⅓ ihres Volumens eine zweite Krystallisation. Die Gesammtausbeute an Calciumsalz betrug 1.5 g. Das fein zerriebene Salz wurde mit einer heissen, verdünnten Lösung von wenig überschüssiger Oxalsäure durch längere Digestion auf dem Wasserbad völlig zerlegt, dann der

[1]) Diese Berichte 22, 1698.

Ueberschuss der Oxalsäure durch Calciumcarbonat genau wieder ausgefällt, schliesslich die gelbe Lösung durch Thierkohle entfärbt und das Filtrat zum Syrup verdampft. Derselbe schied beim Erkalten bald die Xylotrioxyglutarsäure krystallinisch aus. Dieselbe wurde zuerst mit kaltem Aceton gewaschen und dann aus viel heissem Aceton umkrystallisirt. Das Product schmolz nun bei 145°, aber nach erneuter Krystallisation aus Essigäther stieg der Schmelzpunkt auf 152°, gerade so wie es früher für die Xylotrioxyglutarsäure beobachtet wurde[1]). Für die Analyse war das Präparat bei 100° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_5H_8O_7$.

Procente: C 33.33, H 4.44.

Gef. » » 33.31, » 4.59.

Da ferner die 7-procentige wässrige Lösung der Verbindung im 1 Decimeterrohr keine wahrnehmbare Drehung des polarisirten Lichtes zeigte, so kann ihre Identität mit der Xylotrioxyglutarsäure nicht zweifelhaft sein.

Isorhamnose.

Die Reduction des Isorhamnolactons geschah in der üblichen Weise. Als die 12fache Menge $2^1/_2$-procentiges Natriumamalgam verbraucht war, trat starke Entwicklung von Wasserstoff ein, weshalb die Operation unterbrochen wurde. Die Flüssigkeit enthielt dann soviel Zucker, dass sie die 10fache Menge Fehling'scher Lösung reducirte. Die Isorhamnose, welche wegen ihrer grossen Löslichkeit in Alkohol von den Natriumsalzen leicht zu trennen ist, wurde bisher nur als süss schmeckender Syrup erhalten. Derselbe ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und dreht in wässriger Lösung stark nach links. Eine approximative Bestimmung ergab, dass die specifische Drehung mehr als —30 beträgt.

Das Phenylhydrazon der Isorhamnose ist sehr leicht löslich und hat wenig Neigung zu krystallisiren.

Das Osazon ist von dem Rhamnosazon nicht zu unterscheiden, und wir halten es für identisch mit demselben.

Von sonstigen Derivaten des Zuckers haben wir nur das Aethylmercaptal krystallisirt erhalten. Um dasselbe zu bereiten, löst man 1 Th. Isorhamnose in 2 Th. rauchender Salzsäure vom spec. Gew. 1.19, fügt 1 Th. Aethylmercaptan zu und schüttelt 1—2 Stunden. Lässt man dann die Mischung in einer Schale an der Luft verdunsten, so beginnt nach einiger Zeit die Krystallisation des Mercaptals.

Die feinen, anfangs rosa gefärbten Nadeln werden auf Thon von der Mutterlauge befreit und aus heissem Aether umkrystallisirt. Für die Analyse war das farblose Präparat im Vacuum getrocknet.

[1]) E. Fischer und Piloty, Diese Berichte **24**, 4224.

Analyse: Ber. für $C_6H_{12}O_4(SC_2H_5)_2$.
Procente: C 44.44, H 8.15.
Gef. » » 44.04, » 8.21.

Das Isorhamnoseäthylmercaptal schmilzt bei 97—98° (corr.) und erstarrt beim Erkalten wieder krystallinisch. Beim stärkeren Erhitzen destillirt es in kleinerer Menge. Ein anderer Theil wird unter Verbreitung eines Geruchs nach gebratenen Zwiebeln zersetzt.

Im Wasser ist es viel leichter löslich als die Mercaptale der anderen Zucker, auch von Alkohol wird es leicht aufgenommen, dagegen verlangt es von warmem Aether fast 100 Th. zur Lösung. Noch schwerer wird es von Ligroïn aufgenommen.

Ebenso wie die bekannten Methylpentosen wird die Isorhamnose durch Kochen mit verdünnter Salzsäure in δ-Methylfurfurol verwandelt. Der Versuch wurde genau in derselben Weise ausgeführt wie bei der Chinovose[1]) und das entstandene Methylfurfurol durch die Orange-Färbung mit Anilinacetat und durch die intensive Grünfärbung mit Schwefelsäure nachgewiesen.

Endlich lässt sich die Isorhamnose nach dem gewöhnlichen Verfahren mit der Blausäure combiniren. Wahrscheinlich entstehen bei dieser Reaction 2 Carbonsäuren. Eine derselben bildete ein krystallisirtes Phenylhydrazid, welches in Wasser leicht, aber in kaltem Alkohol ziemlich schwer löslich ist und aus heissem Alkohol umkrystallisirt werden kann. Zur näheren Untersuchung reichte leider unser Material nicht aus.

---

359. L. Rügheimer: Versuche zur Darstellung optisch-activer *m*-Methyl-*p*-Oxybenzoësäure.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel).

(Eingegangen am 16. Juli.)

Vor etwa $^3/_4$ Jahren berichtete V. Meyer[2]) über Versuche, welche bezweckten, die Metaoxybenzoësäure in optisch Isomere zu spalten. Ich war damals selbst bereits längere Zeit mit ähnlichen Untersuchungen beschäftigt, ohne zu einem Resultat gelangt zu sein. Nunmehr glaube ich in der *m*-Methyl-*p*-Oxybenzoësäure ein einfaches Benzolderivat gefunden zu haben, das in optisch activer Form existiren kann. Die Säure war nach der Reimer-Tiemann'schen Methode aus *o*-Kresol dargestellt[3]). Zum Spalten wurde das Cinchoninsalz

---

[1]) E. Fischer u. C. Liebermann, diese Berichte 26, 2420.
[2]) Diese Berichte 28, 2797. [3]) Schall, diese Berichte 12, 819.

in wässrig-alkoholischer Lösung dargestellt und die verdünnte Lösung auf dem Wasserbade eingeengt. Aus der nunmehr nur schwach alkoholischen Flüssigkeit schied sich das Salz beim Erkalten ölig aus, krystallisirte aber bei längerem Stehen in Form kleiner Warzen. Die so erhaltene erste Krystallisation wurde in möglichst wenig Alkohol in der Wärme gelöst. Das Wiederausscheiden des Salzes erfolgte erst nach längerem Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure. Es setzten sich am Boden des Gefässes allmählich aus Tafeln bestehende Krystallsterne ab und später einzelne Tafeln. Ausserdem bildeten sich aus kleineren Krystallen bestehende, etwas heller erscheinende Krystallwarzen. Jene Krystalle wurden durch Auslesen getrennt und zur Isolirung der Säure in heisser verdünnter Salzsäure gelöst. Der Lösung wurde die Säure nach dem Erkalten mit Aether entzogen und nach dem Verdunsten des letzteren aus Wasser umkrystallisirt. Zur Prüfung derselben auf optische Activität sollte das Ammoniaksalz benutzt werden. Die fast vollständig farblose, nur schwach röthlich gefärbte Säure gab indessen beim Uebergiessen mit Ammoniak eine so tief gelbroth gefärbte Lösung, dass dieselbe nur in ziemlich starker Verdünnung auf Activität geprüft werden konnte. Sie zeigte sehr schwache Linksdrehung. Leider zeigte auch die alsbald wieder durch Salzsäure abgeschiedene Säure eine weit stärkere Färbung als vor der Behandlung mit Ammoniak. Durch Umkrystallisiren aus Wasser konnte sie nicht wesentlich farbloser erhalten werden, so dass nunmehr auch für die optische Prüfung in alkoholischer Lösung nur noch eine ziemlich verdünnte Lösung in Anwendung kommen konnte. Eine solche zeigte im Mittel aus einer grossen Reihe von Versuchen eine Drehung von — 14 Minuten. Leider war demnach das für die Prüfung auf das Vorhandensein optischer Activität geeignetste Material — um mehr als um einen qualitativen Nachweis konnte es sich bei diesen in kleinem Maassstabe angestellten Versuchen nicht handeln — zur Untersuchung in concentrirteren Lösungen und somit zur Erzielung eines sicheren Resultates ungeeignet geworden. Die von jener ersten Krystallisation aus alkoholischer Lösung getrennte Mutterlauge wurde daher im Vacuum über Schwefelsäure bis auf einen kleinen Rest eingedunstet. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden in heissem Alkohol gelöst. Beim Stehen über Schwefelsäure bildeten sich z. Th. wieder Krystalle, welche das Aussehen der oben beschriebenen besassen. Die in der oben angegebenen Weise aus denselben abgeschiedene und aus Wasser umkrystallisirte Säure wurde in alkoholischer Lösung auf ihr Drehungsvermögen geprüft. Eine Lösung von etwa $^1/_2$ g zeigte in einem etwa 3 ccm fassenden Decimeterrohr eine Linksdrehung von 24 Minuten, im Mittel aus 16 Einzelbestimmungen, welche Hr. cand. chem. Hankel so freundlich war für mich auszuführen.

Da hier das erste Benzolderivat vorliegen würde, dessen optische Activität auf den Bau des Benzolkerns zurückgeführt werden müsste, so mache ich bei der hohen theoretischen Bedeutung eines solchen Falles die obigen Angaben unter aller Reserve, mir eine Prüfung durch Versuche in grossem Maassstabe vorbehaltend. Ich möchte mir durch diese Veröffentlichung die ungestörte Weiterbearbeitung des Gegenstandes sichern, zumal eine solche Untersuchung naturgemäss sehr lange Zeit in Anspruch nimmt und dieselbe überdies demnächst eine längere Unterbrechung erfahren muss.

Berichtigung.

Jahrgang **29**, Heft 3, S. 353, Z. 3—4 v. o. lies: »**Brassica Napus var. napobrassica**« statt »Brassica rapa var. rapifera«.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin *S.*, Stallschreiberstr. 45/46.

Sitzung vom 27. Juli 1896.

Vorsitzender: Hr. H. Landolt, Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende richtet an die Versammelten folgende Ansprache:

»M. H. Seit unserer letzten Sitzung hat die chemische Gesellschaft einen schweren Verlust erlitten. Aus Bonn traf die Nachricht ein, dass

August Kekulé

am 13. Juli verschieden ist, nach längerer Krankheit im Alter von 67 Jahren.

Mit Trauer wird diese Kunde nicht nur von unserer Gesellschaft, sondern von der ganzen chemischen Welt aufgenommen werden. Hat doch die Wissenschaft wiederum einen ihrer grössten Vertreter verloren, einen der seltenen Geister, welche berufen waren, neue Epochen derselben zu begründen und sie in gewaltiger Weise vorwärts zu treiben.

Die Werke, welche Kekulé hinterlassen hat, gehören wie wir alle wissen, zu den Fundamenten der ganzen Chemie. Seine Lehren sind uns so in Fleisch und Blut übergegangen, dass es fast vermessen erscheint, einen Kreis von Fachgenossen an dieselben erinnern zu wollen. Nur in den allgemeinsten Umrissen möge es mir erlaubt sein, an dem heutigen Abend den grossartigen Einfluss darzulegen, welchen der verstorbene Meister auf die Wissenschaft ausgeübt hat; eine eingehende Schilderung aller seiner Arbeiten, sowie seines

Lebensganges ist Sache einer Biographie, die wir für unsere Berichte erwarten dürfen.

Kekulé's wissenschaftliche Arbeiten beginnen im Jahre 1854 mit der Entdeckung der Thiacetsäure, wobei er sich zugleich von der damals noch herrschenden alten chemischen Schule lossagt und als Anhänger der soeben auftretenden Typenlehre bekennt. Nach seiner 1856 erfolgten Habilitation in Heidelberg erscheint zunächst die Abhandlung über das Knallquecksilber, in welcher bereits die für die Zukunft so wichtige Ansicht geäussert wird, dass den bisher angenommenen drei typischen Verbindungen Chlorwasserstoff, Wasser und Ammoniak eine vierte, das Grubengas, angereiht werden könne. Von dieser theoretischen Grundlage ausgehend, entwickeln sich von da an in logischer Folge seine Gedanken immer weiter. In der nächstfolgenden Arbeit über die sogen. gepaarten Verbindungen und die Theorie der mehratomigen Radicale stellt er den Begriff der gemischten Typen auf, und kommt zuerst auf die Erkenntniss der verschiedenen Atomigkeit oder Werthigkeit der Radicale. Diese Betrachtungen werden fortgesetzt, und es erscheint schon nach kurzer Zeit, im Frühjahr 1858, die erste der beiden Haupt-Abhandlungen, welche später einen so grossen Einfluss auf die Chemie ausgeübt haben, nämlich diejenige »über die Constitution und die Metamorphose der chemischen Verbindungen und über die chemische Natur des Kohlenstoffes«. In derselben geht Kekulé von der Werthigkeit der Radicale zu derjenigen der Elemente selbst über; er zeigt, dass die Zusammensetzung aller derjenigen Verbindungen, welche 1 Atm. Kohlenstoff enthalten, dazu führt, dieses Element als ein vierwerthiges zu betrachten, und dass ferner die Verbindungsverhältnisse eines Complexes von Kohlenstoffatomen sich erklären, wenn man die Annahme macht, es seien die letzteren durch eine bestimmte Anzahl ihrer vier Anziehungseinheiten gegenseitig gebunden. Nur mit Vorsicht wird diese Idee ausgesprochen, und es berührt heute eigenthümlich, wenn man die Worte liest, welche ihr Urheber am Ende der Abhandlung beifügt: »Schliesslich glaube ich noch hervorheben zu müssen, dass ich selbst auf Betrachtungen dieser Art nur untergeordneten Werth lege. Da man indess in der Chemie bei dem gänzlichen Mangel exact wissenschaftlicher

Prinzipien sich einstweilen mit Wahrscheinlichkeits- und Zweckmässigkeitsvorstellungen begnügen muss, schien es geeignet, diese Betrachtungen mitzutheilen, weil sie, wie mir scheint, einen einfachen und ziemlich allgemeinen Ausdruck gerade für die neuesten Entdeckungen geben, und weil deshalb ihre Anwendung vielleicht das Auffinden neuer Thatsachen vermitteln kann«. Wie bescheiden klingen diese Worte und wie weit sind die Erwartungen übertroffen worden. Wir wissen Alle, dass die Valenzlehre heutzutage der leitende Führer durch unsere ganze Wissenschaft ist, und wenn auch an der Entstehung derselben noch andere Forscher Antheil haben, so bestreitet doch Niemand, dass ihre Hauptbegründung und ihr eminenter Werth für die organische Chemie in erster Linie Kekulé's Idee von der Vierwerthigkeit des Kohlenstoffes zu verdanken ist.

Nach seiner im Jahre 1858 erfolgten Berufung an die Universität in Gent entwickelte Kekulé eine rastlose Thätigkeit. Er beginnt die grosse Reihe von Untersuchungen über die organischen Säuren, welche zuerst auf Bernsteinsäure, Aepfelsäure und Weinsäure, später noch auf viele andere sich erstreckend, vollständigen Aufschluss über die Natur dieser Körper gegeben haben. Zugleich erscheint 1860 die erste Lieferung des Lehrbuches der organischen Chemie, der bald weitere folgen, so dass bereits 1861 der ganze erste Band vollendet vorliegt. Alle Fachgenossen, welche jene Zeit durchlebt haben, werden sich des Enthusiasmus erinnern, mit dem das Werk aufgenommen wurde. Zum ersten Male war an Stelle des bisherigen auf die alten Berzelius'schen Radicale basirten Systems der organischen Chemie eine Behandlungsweise getreten, welche im Gewande der Typentheorie die Werthigkeitslehre zur Grundlage hatte und in überraschender Klarheit die Construction sowie die Isomerieverhältnisse zahlreicher Kohlenstoffverbindungen darlegte. Das Werk, dessen zwei zuerst erschienene Bände die von Kekulé als Fettkörper bezeichneten Verbindungen enthält, ist bekanntlich das Vorbild aller nachher bearbeiteten Lehrbücher geblieben.

Im Jahre 1865 trat Kekulé mit der zweiten seiner epochemachenden Theorien hervor. In einer zuerst im Bulletin

der Pariser chemischen Gesellschaft und nachher ausführlicher in Liebig's Annalen erschienenen Abhandlung: »Untersuchungen über aromatische Verbindungen« weist er darauf hin, dass die mit diesem Namen bezeichneten Substanzen alle 6 oder mehr Atome Kohlenstoff enthalten, und dass dieselben als Derivate des einfachsten derselben, nämlich des Benzols, aufgefasst werden können. Zur Erklärung der Constitution dieses Körpers stellt er zwei Hypothesen auf, von welchen die eine, später allein verfolgte, annimmt, dass die 6 Kohlenstoffatome ringförmig und zwar abwechselnd durch eine und zwei Valenzen gebunden sind. Durch Ersetzung des an jedem Kohlenstoffatom befindlichen Atomes Wasserstoff durch andere Elemente oder Radicale gelangt man zur Erkenntniss der Constitution einer grossen Zahl aromatischer Körper, welche nunmehr als Benzolderivate erscheinen. Aber diese Betrachtungsweise führt noch zu einer anderen Frage, nämlich der, ob die von den 6 Wasserstoffatomen eingenommenen Orte alle chemisch gleichwerthig sind oder nicht. Bei der letzteren Annahme ist sofort zu erkennen, dass bei sämmtlichen bi-, tri- und tetrasubstituirten Benzolderivaten drei verschiedene Arten der Ersetzung der Wasserstoffatome möglich sind, und daher alle derartigen Körper in drei isomeren Formen auftreten müssen. Damit erscheint zum ersten Male die Frage der chemischen Ortsbestimmung, und auch diese versucht Kekulé bereits zu lösen. Aber alle diese Ideen werden anfangs nur mit Zurückhaltung geäussert, denn die Abhandlung schliesst mit den Worten: »Ich lege diesen Betrachtungen nicht mehr Werth bei, als sie verdienen, und ich glaube, dass noch viel Arbeitskraft aufgewendet werden muss, bis derartige Speculationen für etwas Anderes gehalten werden können, als für mehr oder weniger elegante Hypothesen; aber ich glaube doch, dass wenigstens versuchsweise Betrachtungen der Art in die Chemie eingeführt werden müssen«.

Auch hier sind diese bescheidenen Erwartungen weit übertroffen worden. Welch' wunderbaren Erfolg die Benzoltheorie gehabt hat, ist uns Allen bekannt; wir wissen, dass sie der Anstoss wurde zur Ausführung einer unzählbaren Menge von Untersuchungen, die noch bis in die heutige Zeit in unvermindertem Grade sich fortsetzen. Selten hat ein

Gedanke einen so befruchtenden und fördernden Einfluss auf die Chemie ausgeübt, und sowohl der reinen Wissenschaft wie der Technik Nutzen gebracht. Das Gefühl des Dankes für dieses Geschenk hat, wie Sie wissen, unsere Gesellschaft veranlasst, den Schöpfer der Benzoltheorie und das 25jährige Bestehen der letzteren durch ein öffentliches Fest zu ehren; die am 11. März 1890 im hiesigen Rathhause stattgefundene Kekulé-Feier ist uns Allen noch in schöner Erinnerung, am lebhaftesten aber die geistvolle Rede, mit welcher der Meister damals die vielen an ihn gehaltenen Ansprachen beantwortete. Sie ist in unseren Berichten[1]) aufbewahrt, und es gewährt einen hohen Genuss, sie immer von Neuem zu lesen.

Im Herbst 1867 trat Kekulé seine letzte Stelle als Professor an der Universität Bonn an. In dieser Periode wandte er seine Thätigkeit zunächst der Einrichtung des damals neu gebauten Institutes zu, bald erscheinen aber wieder zahlreiche Arbeiten, theils von ihm allein, wie die wichtige Untersuchung über die Condensationsproducte des Aldehyds, theils in Gemeinschaft mit seinen zahlreichen Schülern. Zugleich wird aber die Fortsetzung des Lehrbuches in Angriff genommen; er erfreut 1867 die Fachgenossen durch die Herausgabe des ersten Bandes der Chemie der Benzolderivate, welchem sodann später während der Jahre 1880 bis 1887 unter Hülfe von Mitarbeitern noch einzelne Lieferungen des zweiten und dritten Bandes nachfolgen; aber schliesslich verhindert die grosse Anlage des Werkes dessen völlige Vollendung.

Welch' ein Lehrer Kekulé war, wird Allen in unauslöschlicher Erinnerung sein, welche jemals seinen Vorlesungen beigewohnt oder ihn an anderen Orten gehört haben. Mit unvergleichlicher Klarheit und oft von dem glücklichsten Humor durchweht wusste er das behandelte Thema spielend zu bewältigen und demselben neue, oft überraschende Seiten abzugewinnen. Der Zauber seiner Persönlichkeit wirkte auf Alle ein, die mit ihm in Berührung kamen; es war die Genialität, die aus seinem ganzen Wesen hervorleuchtete und

[1]) Diese Berichte 23, 1302.

unwillkürlich zur Bewunderung zwang. Zahlreiche Schüler strömten ihm daher zu; viele derselben, welche heute die ersten Lehrstellen der Chemie in Deutschland und auch im Auslande bekleiden, haben seinem Namen hohe Ehre gemacht. Sie alle zu nennen, ist Sache des ausführlichen Nekrologes.

Die letztverflossenen Lebensjahre des Meisters waren oft durch Krankheit getrübt, aber es fehlte auch nicht an hellen Tagen, welche ihm die Liebe seiner Schüler und Collegen bereitete. Ein solcher war die noch vor einiger Zeit stattgefundene Feier seiner 25jährigen Lehrthätigkeit in Bonn. Das Letzte, was man auswärts über ihn hörte, war die Erneuerung des alten Adelstitels seiner Familie, als August Kekulé von Stradonitz ist er gestorben.

Hr. H. Wichelhaus hat als Vertreter des Vorstandes dem Begräbniss des Dahingeschiedenen beigewohnt und Namens der Deutschen chemischen Gesellschaft einen Kranz auf dem Grabe des verewigten Meisters niedergelegt.

Kekulé hat ein volles und ganzes Werk auf Erden vollbracht, sein Name wird unauslöschlich in unserer Wissenschaft fortleben.«

Die Anwesenden ehren das Andenken des Verstorbenen durch Erheben von den Sitzen.

Im Hinblick auf das Protocoll der Sitzung vom 13. Juli 1896 bemerkt der Bibliothekar, dass es sich empfehle, eine Besprechung der als Geschenke eingegangenen Werke in den Sitzungsprotocollen ausnahmslos zu unterlassen, da den Verlegern, welche ihre Verlagsartikel der Gesellschaft mit der Bitte um eine Besprechung in den Berichten übersenden, bisher stets mitgetheilt worden ist, dass die betreffenden Werke in den Protocollen nicht besprochen, sondern lediglich als Geschenke aufgeführt werden.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden verkündet die Herren:

Kinney-Drake, Charles N., Iowa;
Schranzhofer, Franz, Steyr;
Borosini, August von,
Dieck, Willi,
Eiermann, Karl,
Heidelbach, Rudolf,
Reiss, Rudolf,
} Lausanne;
Schmook, H.,
Kudernatsch, R.,
Stritar, M. J.,
} Wien;
Lilienfeld, M., Ihrowica;
Rabinowitsch, E., Charlottenburg;
Fulda, Dr. H. L., Wien;
Middleton, E.,
Schwärtzlin, A.,
Hagenbach, R.,
Dietschy, R.,
Bartsch, W.,
Sternberg, W.,
Schaak, M.,
Seel, E.,
} Strassburg i. E.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Zimberg, Dr. Sr., Landwirthschaftl. Versuchsstation, Jersitz, Prov. Posen (durch C. Engler und E. Dieckhoff);
Fraenkel, Ernst, Leobschütz, Ob.-Schl. (durch C. Willgerodt und A. Edinger);
Kratz, Dr. K., Giessen (durch K. Elbs und H. Finger);
Jacobs, Dr. Jean, Rolandseck a. Rh. (durch V. Meyer und M. von Recklinghausen).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

773. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Hrgbn. von F. B. Ahrens. I. Bd. 5. Heft: Max Scholtz: Die Terpene. Stuttgart 1896.

Der Vorsitzende: H. Landolt.

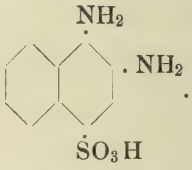
Der Schriftführer: I. V. W. Will.

Mittheilungen.

360. P. Friedlaender und W. H. Kielbasinski: Ueber einige Diamidonaphtalinsulfosäuren. (Untersuchungen über isomere Naphtalinderivate IV).

(Eingegangen am 6. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Es schien uns von Interesse, zu ermitteln, in wie weit die Basicität der einzelnen Naphtylendiamine durch den Eintritt von Sulfogruppen an verschiedenen Orten des Naphtalinkerns modificirt wird. Wir haben zu dem Zweck einige dieser Verbindungen näher untersucht resp. neu dargestellt und geben nachstehend einige unserer Resultate.

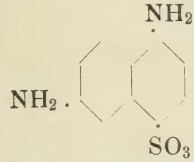


O. N. Witt[1]) erhielt diese Säure bei der Reduction von Congoroth mit Ammoniak und Zinkstaub und führte sie, ohne sie näher zu charakterisiren, durch Phenanthrenchinon in ein Chinoxalinderivat über. P. Griess[2]) erwähnt sie kurz als Spaltungsproduct von Naphtionsäureazoderivaten. Wir erhielten sie aus Congoroth durch Zinn und Salzsäure. Reinigung durch Lösen in heissem Wasser, aus dem sie sich in feinen schwerlöslichen weissen Nädelchen abscheidet. Wie zu erwarten liefert sie mit salpetriger Säure eine Azimidosäure (röthlichgelb), mit Dioxyweinsäure eine Chinoxalinverbindung (gelbe Nädelchen) und geht beim Behandeln mit Natriumamalgam als α-Sulfosäure leicht und glatt in 1.2-Naphtylendiamin Schmp. 98.5° über.

[1]) Diese Berichte **19**, 1720. [2]) Diese Berichte **15**, 2195.

Basische Eigenschaften zeigt die Säure nicht. Sie ist in verd. Salzsäure schwerer löslich als in Wasser, noch schwerer in conc. Salzsäure und liefert damit kein Salz.

1.6-Naphtylendiamin-4-monosulfosäure,



Entsteht nach den Angaben des D. R. P. 77157 von Dahl & Co. durch Erhitzen der entsprechenden 1.6-Amidonaphtolsulfosäure mit Ammoniak; letztere durch vorsichtiges Schmelzen von α-Naphtylamin-4.6-disulfosäure mit Aetznatron bei 180—200° (Dahl & Co. D. R. P. 68232). Zur Ergänzung der Patentangaben, die wir bestätigen können, mögen folgende Angaben dienen.

1.6-Amidonaphtol-4-monosulfosäure. Feine in kaltem Wasser sehr schwer lösliche Nädelchen. Das Ammoniumsalz (sehr leicht löslich) bildet glänzende Nadeln, das ebenfalls leicht lösliche Natriumsalz feine seideglänzende Nädelchen.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_4NH_2OHSO_3Na$.
Procente: Na 8.81.
Gef. » » 8.63.

Baryumsalz, leichtlösliche glänzende Prismen.

Natriumamalgam eliminirt bei mehrstündiger Einwirkung unter Durchleiten von Kohlensäure die Sulfogruppe 4 und es resultirt dasselbe 1.6-Amidonaphtol, welches P. Friedlaender und Szymanski aus Nitro-β-naphtylamin darstellten. Die nur ungenügend beschriebene Verbindung bildet in reinem Zustand aus Wasser krystallisirt schön ausgebildete glänzende breite Nadeln, die sich an der Luft nicht verändern.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_6NH_2OH$.
Procente: N 8.80.
Gef. » » 8.44.

Erhitzt man Amidonaphtolsulfosäure mit conc. Ammoniak 12 Std. auf 180°, so entsteht das Ammoniumsalz obiger 1.6-Naphtylendiamin-4-monosulfosäure, das aus conc. Lösung in perlmutterglänzenden leicht löslichen Blättern krystallisirt. Etwas schwerer löslich ist das in Tafeln krystallisirende Natriumsalz von der Zusammensetzung

$$C_{10}H_5NH_2OH \,.\, SO_3Na + 1.5\,H_2O.$$

Analyse: Ber. Procente: H_2O 9.41, Na 8.85.
Gef. » » 9.32, » 8.90.

Das Barytsalz bildet rhombische Tafeln, die Salze der Säure zeigen in Lösung eine starke blauviolette Fluorescenz. Aus den Lö-

sungen fällt Essigsäure die freie Säure in schwer löslichen Nädelchen Im Gegensatz zur 1.2-Naphtylendiaminsulfosäure zeigt die 1.6-Verbindung zugleich basische Eigenschaften; mit Mineralsäuren liefert sie beständige Salze, mit Salzsäure und Platinchlorid ein ziemlich leicht lösliches Doppelsalz, das aus Wasser in gelben Prismen krystallisirt.

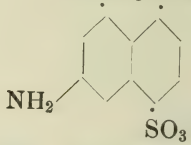
Analyse: Ber. für $[C_{10}H_5(NH_2)_2HCl \cdot SO_3H]_2PtCl_4$.

Procente: Pt 20.25.

Gef. » » 20.40.

Die Säure ist hiernach einbasisch und zwar wirkt offenbar diejenige Amidogruppe (6) salzbildend, welche sich allein ohne Sulfogruppe in einem Benzolkern befindet. Es war vorauszusehen, dass der Eintritt einer zweiten Sulfogruppe in diesen Benzolkern die basischen Eigenschaften aufheben würde. Wie sich aus dem Folgenden ergiebt, ist dies in der That der Fall.

1.6 - Naphtylendiamin - 4.8 - disulfosäure,



In dem D. R. P. 72665 beschrieben Kalle & Co. die Bildung einer Dinitronaphtalindisulfosäure, welche beim Nitriren von 1.5-Naphtalindisulfosäure[1]) entsteht und durch Reduction in eine schwer lösliche Naphtylendiamindisulfosäure übergeführt werden kann. Wir fanden, dass die Constitution der Säure, über welche keine Angaben vorliegen, der oben angegebenen entspricht und gelangten zu diesem Resultat auf zwei verschiedenen Wegen.

Beim Diazotiren der Säure entsteht eine ziemlich schwer lösliche, in blassgelben Nadeln krystallisirende Tetrazosäure, welche wir in eine kalte Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure eintrugen. Die Zersetzung unter diesen Umständen ist bei halbstündigem Stehen eine vollständige. Aus der durch Wasserzusatz von Kupferchlorür befreiten Lösung fällt Kochsalz das saure Natriumsalz einer Dichlornaphtalindisulfosäure in Form schwach gelb gefärbter Nadeln, die nach dem Umkrystallisiren bei 105° getrocknet, die Zusammensetzung $C_{10}H_4Cl_2SO_3HSO_3Na$ besitzen.

Analyse: Ber. Procente: Cl 18.73.

Gef. » » 18.31.

Das Baryumsalz bildet breite, in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche Nadeln. Das neutrale Silbersalz $C_{10}H_4Cl_2(SO_3Ag)_2$ feine leicht lösliche Nadeln.

[1]) Armstrong, Diese Berichte **14**, 1286, **15**, 200..

Analyse: Ber. Proc.: Ag 37.78.
Gef. » » 37.44.

Erhitzt man die Säure mit verd. Schwefelsäure vom Sdp. 180° bis 200° einige Zeit zu Kochen, so destillirt ein schwach gelb gefärbter Körper über, der aus verd. Alkohol in weissen Nadeln krystallisirt und die charakteristischen Eigenschaften sowie den Schmelzpunkt 49° des 1.6-Dichlornaphtalins zeigt.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_6Cl_2$.

Procente: Cl 36.04.
Gef. » » 35.82.

Dasselbe Ergebniss lieferte die Behandlung der Naphtylendiamindisulfosäure mit Natriumamalgam. Da sich beide Sulfogruppen in der α-Stellung befinden, war hierbei ein leichter Ersatz nach den Untersuchungen von P. Friedlaender und Ph. Lucht[1]) vorauszusehen; in der That resultirt hierbei das von P. Friedlaender und Szymanski[2]) beschriebene 1.6-Naphtylendiamin vom Schmp. 77.5°.

Die obige Naphtylendiamindisulfosäure besitzt demnach die Constitution $NH_2 : NH_2 : SO_3H : SO_3H = 1 : 6 : 4 : 8$, welche sich übrigens auch aus anderen Beobachtungen voraussehen liess. Beim Nitriren von 4.8-Naphtalindisulfosäure entsteht nämlich neben der α-Nitrosäure 1.4.8 (D. R.-P. 45776) auch die β-Nitrosäure 6.4.8 (= 2.4.8 D. R.-P. 65997 L. Cassella & Co).

Bei der Dinitrirung durfte man daher eine 1.6-Dinitro-4.8-disulfosäure erwarten.

Die Angaben des D. R.-P. 72665 möchten wir hinsichtlich der Eigenschaften der Säure durch Folgendes ergänzen.

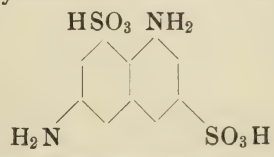
Die freie Säure scheidet sich aus den violet fluorescirenden Lösungen ihrer Salze durch überschüssige Mineralsäure in schwer löslichen Nadeln ab; sie besitzt keine basischen Eigenschaften mehr. Ihr neutrales Natriumsalz krystallisirt aus heisser verd. Natronlauge in schön ausgebildeten Nadeln, die auch von Sprit reichlich aufgenommen werden.

Analyse: Ber. für $(C_{10}H_4NH_2)_2(SO_3Na)_2$.

Procente: Na 12.71.
Gef. » » 12.61.

Das Baryumsalz bildet strahlenförmig gruppirte, breite schillernde Nadeln.

1.6-Naphtylendiamin-3.8-disulfosäure,



Bei der Darstellung der vorstehend beschriebenen Säure im Grossen beobachtete Dr. E. Hepp die Bildung einer isomeren Ver-

[1]) Diese Berichte **26**, 3033. [2]) Diese Berichte **25**, 2080.

bindung, die sich nach seinen Angaben durch die verschiedene Löslichkeit der Natronsalze von der ersten trennen lässt. Die neue Säure krystallisirt aus Wasser in kleinen rhombischen schwerlöslichen Täfelchen, zeigt in Lösung eine grüne Fluorescenz und wird von Eisenchlorid kirschroth gefärbt. Mit Diazobenzolsulfosäure liefert sie einen blaustichig-rothen Azofarbstoff, der sich in conc. Salzsäure mit blauer Farbe löst, der entsprechende Farbstoff der isomeren Säure ist orangeroth, in Salzsäure carminroth löslich.

Wir sind Hrn. Dr. Hepp für Ueberlassung eines reinen Präparats dieser Säure zu Dank verpflichtet und haben die Constitution derselben in folgender Weise festgestellt.

Mit Hülfe der Sandmeyer'schen Reaction gelingt auch hier die Darstellung einer Dichlornaphtalindisulfosäure, deren leicht lösliches Mononatriumsalz in langen Nadeln krystallisirt; etwas schwerer löslich ist das Dinatriumsalz $C_{10}H_4Cl_2(SO_3Na)_2$

Analyse: Ber. Procente: Na 11.47.
Gef. » » 11.57.

Durch Hydrolyse mit Schwefelsäure bei 180—200° werden auch hier 2 Sulfogruppen abgespalten und es entsteht dasselbe 1.6-Dichlornaphtalin, Schmp. 49°, wie aus der isomeren Säure.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_6Cl_2$.
Procente: Cl 36.04.
Gef. » » 35.90.

Die Darstellung einer völlig einheitlichen 1.5-Naphtalindisulfosäure ist technisch kaum ausführbar; es bilden sich stets mehr oder weniger grosse Mengen der isomeren 1.6-Disulfosäure. Diese konnte die Ursache der Entstehung obiger Säure sein und wir überzeugten uns hiervon durch einen directen Versuch. 1-Nitronaphtalin-3.8-disulfosäure, die sich in Form ihres Kalisalzes leicht rein darstellen lässt, wurde in conc. Schwefelsäure mit einem Mol. Salpeterschwefelsäure nitrirt und die Dinitrosäure in der üblichen Weise reducirt. Es resultirte die von Hepp beobachtete Säure, deren Constitution hiernach $NH_2 : NH_2 : SO_3H : SO_3H = 1 : 6 : 3 : 8$ ist.

Die Säure besitzt keine basischen Eigenschaften. Ihr Ammonium- und Natriumsalz sind in Wasser leicht löslich. Das Baryumsalz ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich und krystallisirt in Nadeln.

1.5-Naphtylendiamin-2-monosulfosäure,

Durch Einwirkung eines Moleküls Salpetersäure auf eine Lösung der 1.2-Naphtylaminsulfosäure in concentrirter Schwefelsäure erhielten

L. Cassella & Co., D. R.-P. 70890, in glatter Reaction eine Nitronaphtylaminsulfosäure, durch Reduction derselben eine Naphtylendiaminsulfosäure, für welche sie ohne nähere Belege die obige Stellung annehmen. Wir können diese Ansicht sowie die übrigen Patentangaben nur bestätigen und ergänzen sie durch folgende Beobachtungen.

Die freie Säure bildet in Wasser schwer lösliche Nädelchen von der Zusammensetzung $C_{10}H_5(NH_2)_2SO_3H$

Analyse: Ber. Procente: N 11.76.
Gef. » » 11.88.

Natron- und Ammoniaksalz sind in Wasser leicht löslich. Das Barytsalz $(C_{10}H_5(NH_2)_2SO_3)_2Ba$

Analyse: Ber. Procente: Ba 22.18.
Gef. » » 22.08.

ist schwer löslich, schwach violet gefärbte Nädelchen. Die Säure zeigt zugleich ausgesprochen basische Eigenschaft. Ihr salzsaures Salz (sternförmig gruppirte Nadeln) ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich; das Sulfat fast unlöslich.

Die Constitution der Säure ergiebt sich aus der Spaltung durch verd. Säuren bei höherer Temperatur. Hierbei resultirt das bekannte 1.5-Naphtylendiamin vom Schmp. 189.5°.

Wien, technolog. Gewerbemuseum.

---

361. R. Rapp: Einfluss des Sauerstoffs auf gährende Hefe.

[Aus dem hygienischen Institut der Universität München.]

(Eingegangen am 15. Juli.)

Durch Chudiakow wurde aus dem Laboratorium von Pfeffer in Leipzig eine ausführliche Experimentalarbeit publicirt[1]), wonach Durchleitung von Luft durch Zuckerlösung mit gährender Bierhefe die Gährthätigkeit der letzteren ungünstig beeinflussen und innerhalb weniger Stunden nahezu zum Stillstand bringen soll, während dieselbe bei Durchleitung von Wasserstoff, nach Maassgabe der Kohlensäure-Production, durch mehrere Stunden fast unverändert fortdauerte. Chudiakow hielt sich nach diesem von früheren Untersuchungen abweichenden Ergebniss zu gewissen theoretischen Folgerungen über die Natur des Gährungsvorganges berechtigt, welche mit den bisherigen Vorstellungen in Widerspruch stehen. Es war daher eine Nachprüfung der Versuche von Chudiakow angezeigt.

Der Apparat und die Versuchsanordnung von Chudiakow wurde hierbei im Wesentlichen beibehalten; nur die letztere im Ein-

[1]) Preuss. landwirthschaftl. Jahrb. 1894.

zelnen verbessert. Vor allem wurden die Gase nicht mittels Saugen durch die Apparate geführt, sondern mittels Pressung, was gegen unbeabsichtigte Fehler mehr Sicherheit giebt, und ferner sind dieselben beim Austritt aus dem Apparate entweder gemessen oder beim Durchleiten durch Pettenkofer'sche Röhren regulirt worden. Dann wurde die von Chudiakow unterlassene mikroskopische Untersuchung der gährenden Hefe jederzeit und wiederholt ausgeführt; ausserdem ist durch Plattenculturen und Abzählen der Colonien und der Hefezellen im Hämatometer, sowie durch Bestimmung des Hefegewichtes zu Beginn und am Ende der Versuche die eventuelle Zu- oder Abnahme der Hefe ermittelt worden.

Die mit Hefe-Reinculturen angestellten zahlreichen Versuche (Chudiakow verwendete gewöhnliche Brauerei-Hefe) ergaben nun niemals eine derartige Unterdrückung der Gährthätigkeit in Folge von Luftdurchleitung, wie sie von Chudiakow beobachtet worden war. Die Versuche wurden mit 3 verschiedenen Hefe-Stämmen 9 bis 140 Stunden ausgedehnt, und ist es interessant, eine solche Gährung nach Maassgabe ihrer Kohlensäure-Production unter ganz gleichen Versuchsbedingungen bei Luftzutritt und Wasserstoff-Durchleitung verfolgen zu können. In einem Versuche wurden nach 140 Stunden, also am Ende der Gährung, neue Zuckermengen zugesetzt. In zwei anderen Versuchen wurde nach 9 und 23 Stunden die Gasdurchleitung vertauscht, so dass da, wo zuerst Wasserstoff, nun Luft und umgekehrt, wo zuerst Luft, jetzt Wasserstoff durchgeleitet worden ist. In einem weiteren Versuche gelangte statt Luft reiner Sauerstoff zur Verwendung. Wenn es angängig war, wurden vor und nach dem Versuche Zuckerbestimmungen ausgeführt. Die Säurezahlen waren bei Luftabschluss fast stets etwas höher als bei Luftzutritt. Die Esterbildung war bei Luftdurchleitung stets etwas stärker.

Nach Abschluss dieser ganz genauen Versuche erhob sich jetzt die Frage, wodurch die irrthümlichen Resultate des genannten Forschers bedingt seien. Zunächst musste man an unreine Culturen denken. Durch absichtliches Zumischen von aëroben Bakterienarten (Milchsäure-Essig-Bacterien) oder von aëroben, gährungsfähigen Sprosspilzen zur gährenden Hefe gelang es aber nicht, bei Luftdurchleitung ein Aufhören der Gährung zu erzielen. Dagegen zeigte sich bei mässig grossen Hefemengen, wie sie von Chudiakow angewendet worden waren, in der That eine Hemmung des Gährungsvorganges, wenn absichtlich mehr Luft, als gewöhnlich, nämlich 4 bis 5 L pro Stunde durch das Gährgefäss geleitet wurden. Die Unterdrückung der Gährung erfolgte aber ebenso gut auch, wenn mehr Wasserstoff, nämlich ebenfalls über 4 L pro Stunde durch das Gährgefäss hindurchstrich.

Hieraus geht hervor, dass nicht die chemische Natur des angewandten Gases, sondern lediglich der mechanische Effect des

stärkeren Schüttelns für diese hemmende Wirkung in Betracht kommt. Letzteres wurde durch weitere Versuche bestätigt, bei denen überhaupt kein Gas durch die Gährflüssigkeit geleitet, sondern letztere in einem Schüttelapparate den stärkeren Schüttelstössen durch einige Stunden ausgesetzt wurde. Die Gährleistung der Hefe zeigt sich hiernach auf ein Minimum reducirt, eine Erscheinung, die noch näherer Untersuchnng bezüglich der Bedingungen ihres Zustandekommens bedarf.

Es steht zu vermuthen, dass bei den Versuchen Chudiakow's, dessen Einrichtungen zur Messung der durchstreichenden Gasvolumina ungenügende waren, grössere Mengen von atmosphärischer Luft als andererseits von Wasserstoff durch die Apparate gingen, und dass hierauf, vielleicht zugleich mit Anwendung von unreinen Hefen, die Unterdrückung der Gährthätigkeit bei ersterem Gas zurückzuführen ist.

Meine Versuche lehren dagegen unzweideutig, dass der Sauerstoff für die Vermehrung der Hefezellen bei obigen Versuchsanordnungen nöthig, für den Gährungsvorgang selbst aber gleichgiltig ist, ferner dass stärkere Erschütterung gährender Flüssigkeiten die Gährung unter Umständen unterdrücken kann.

München, 14. Juli 1896.

162. Heinrich Schott: Ueber Mono- und Diphenacetylmalonsäureester und das Verhalten der Acylmalonsäureester gegen Phenylhydrazin.

[Aus dem I. chemischen Universitätslaboratorium Leipzig; mitgetheilt von J. Wislicenus.]

(Eingegangen am 27. Juli.)

Ursprünglich zu anderem Zwecke begonnene Untersuchungen liessen es vor Allem als wüschenswerth erscheinen, auch die phenacetylsubstituirten Malonsäureester in den Kreis derselben einzubeziehen. Ich habe daher durch Einwirkung von Phenacetylchlorid, $C_6H_5 . CH_2 . CO Cl$, auf alkoholfreien Natriummalonsäureester die beiden bisher unbekannten Verbindungen dargestellt und von einander zu trennen versucht. Als ich zu letzterem Zwecke die Phenylhydrazone darzustellen trachtete, zeigte es sich, dass Phenylhydrazin Spaltungen der Ester bewerkstelligt, welche eingehendes Studium verlangten. Als die hier stattfindenden Vorgänge aufgeklärt waren, wurden sie auch an anderen säureradicalsubstituirten, namentlich den acetylisirten Malonsäureestern verfolgt.

1. Darstellung und Reinigung der phenacetylisirten Malonsäureester. Das erforderliche Phenacetylchlorid wurde mit sehr

gutem Erfolge nach dem Verfahren von Anschütz und Berns durch Vermischen von Phosphorpentachlorid mit Chloroform und Z satz von Phenylessigsäure zunächst unter äusserer Abkühlung, Vol endung der Reaction durch kurzes Kochen, Abdestilliren des Chlor forms und Phosphoroxychlorides und Rectification des Hauptproduct unter stark vermindertem Druck, dargestellt. Aus 500 g Phenylessi säure wurden so leicht 450 g des ganz reinen Chlorids vom Sdp. 104 b 105° bei 23 mm Druck, oder 80 pCt. der theoretischen Ausbeute g wonnen.

Das Phenacetylchlorid wurde nun mit der äquimolekularen Meng Natriummalonsäureester in Reaction gebracht. Letzterer war durc Einführen von sehr dünnem Natriumdraht in eine absolut ätherisch Malonsäureesterlösung und eintägiges Stehen dargestellt worden, un bildete mit dem Verdünnungsmittel eine weisse, schleimig-gallertig Masse. Wurde nun das Chlorid hinzugefügt, so trat ziemlich energisch Reaction ein, bei der die Masse unter Abscheidung eines dichten, fein körnigen Niederschlages von Kochsalz und vorübergehender Gelbfä bung dünnflüssiger wurde und der Aether zeitweise in's Sieden kan Als sie durch mehrstündiges Erhitzen am Rückflusskühler beend worden war, wurde kaltes Wasser bis zur Auflösung alles Chlo natriums hinzugegeben, die ätherische von der neutral reagirende wässrigen Schicht getrennt, nach dem Trocknen mit entwässerte Glaubersalz zunächst der Aether aus dem Wasserbade und dann d noch unverändert vorhandene Malonsäureester im Vacuum aus de Oelbade abdestillirt. Die phenacetylsubstituirten Malonsäureester sin nicht unverändert flüchtig, zersetzen sich aber erst bei beträchtlic oberhalb des Siedepunktes des Malonsäureesters im Vacuum liegend Temperatur.

Die Umsetzung verläuft, wie immer wenn die Halogenverbindu gen negativer Radicale auf Mononatriummalonsäureester einwirke nicht nur nach der Gleichung

$$C_6H_5 . CH_2 . COCl + NaCH . (CO . O . C_2H_5)_2 = NaCl + C_6H_5 . CH_2 . CO . CH . (CO . O . C_2H_5)_2,$$

sondern ein Theil des zuerst gebildeten Monacylmalonsäureesters set sich mit noch unveränderter Natriumverbindung in Malonsäureeste und intensiv gelb gefärbten Natrium-Acylmalonsäureester um

$$C_6H_5 . CH_2 . CO . CH . (CO . O . C_3H_5)_2 + NaCH . (CO . O . C_2H_5)_2 = CH_2 . (CO . O . C_2H_5) + C_6H_5 . CH_2 . CO . CNa . (CO . O . C_2H_5)_2$$

welcher letztere dann mit dem noch vorhandenen Chlorür unter Wieder verschwinden der gelben Färbung Diacylmalonsäureester liefert

$$C_6H_5 . CH_2 . CO . CNa . (CO . O . C_2H_5)_2 + C_6H_5 . CH_2 CO Cl = NaCl = (C_6H_5 . CH_2 . CO)_2 . C . (CO . O . C_2H_5)_2.$$

[1]) Diese Berichte 20, 1389.

So gaben 300 g Phenacetylchlorid, welche in Portionen von je 100 g mit je 15 g Natrium, 114 g Malonsäureester und etwa 1 Kilo Aether behandelt worden waren, nach Entfernung des Aethers 130 g unveränderten Malonsäureester oder etwas mehr als ein Drittel der angewandten Menge (342 g).

Der Rückstand, welcher 330 g wog, bildete ein tief braunroth gefärbtes dickflüssiges Oel, welches bei längerem Stehen einige Gramme eines farblosen krystallinischen Körpers absetzte. Letzterer wurde durch Absaugen und Umkrystallisiren aus kochendem absoluten Alkohol leicht in hellgelblichen dicken vierkantigen Prismen erhalten, deren Schmelzpunkt bis auf 114—117° gebracht werden konnte, sich dann aber nicht mehr änderte.

Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{12}H_{10}O_3$:

Analyse: Ber. Procente: C 71.28, H 4.95.
Gef. » » 71.42, 71.24, » 5.11, 5.00.

Die alkoholische Lösung dieser Krystalle wird durch Eisenchlorid tief grün, bei sehr grosser Concentration grünlich-blau gefärbt. Von Natronlauge, nicht aber von Soda, werden sie mit gelber Farbe gelöst und dann durch Salzsäure, nicht durch Kohlensäure, unverändert wieder ausgefällt. Augenscheinlich ist die Substanz noch keine einheitliche Verbindung. Ueber ihre Constitution vermag ich nichts auszusagen, da ich sie ihrer geringen Menge wegen vorläufig nicht weiter untersucht habe.

Wie schon erwähnt wurde, zersetzte sich das ölige Product bei dem Versuche, es im Vacuum zu rectificiren, wobei im Rückstande neue Quantitäten der bei 114—117° schmelzenden Prismen $C_{12}H_{10}O_3$ auftraten.

Die Trennung der Hauptbestandtheile gelingt indessen durch Behandlung des rohen Oeles mittels verdünnter Natronlauge, wobei dieselbe jedoch höchstens mit 5 pCt. Gehalt und unter sorgfältigster Eiskühlung angewendet werden darf. Unterlässt man letztere, so erhitzt sich das Gemenge beim Durchschütteln sehr bedeutend und es treten grosse Verluste durch Verseifung und Spaltung ein. Zweckmässig wird das Oel vorher auch noch mit etwas Aether verdünnt. Die tief gelb gefärbten wässrigen Lösungen werden von der ätherischen Schicht getrennt und mit Salzsäure angesäuert, wobei das in Lösung gegangene Oel wieder abgeschieden wird. Nach vier bis fünfmaliger Behandlung mit Natronlauge färbt sich diese nicht mehr. Die ätherische Lösung des nicht von dem Alkali aufgenommenen Oeles wird dann mit etwas wässriger Salzsäure gewaschen, und nach dem Filtriren der Aether abgedampft, zuletzt bis zu constantem Gewichte im Vacuum.

Es hinterbleibt in einer Menge von 41 resp. 36 pCt. vom Gewichte des Rohöles ein ziemlich stark gefärbtes zähflüssiges Oel, welches

nach seiner Unlöslichkeit in Natronlauge und der Analyse zweier zu verschiedener Zeit dargestellter Präparate Diphenacetylmalonsäureester $(C_6H_5 . CH_2 . CO)_2 . C . (CO . O . C_2H_5)_2 = C_{23}H_{24}O_6$ ist.

Analyse:	Ber. Procente:	C 69.70,		H 6.06.		
1. Präparat:	Gef. »	» 69.86,	69.80,	» 6.37,	6.00.	
2. Präparat:	» »	» 69.60,		» 6.03.		

Von Eisenchlorid wird seine alkoholische Lösung anfangs kaum, nach längerem Stehen aber tiefroth gefärbt. Letzteres geschieht infolge der Abspaltung der einen Phenacylgruppe, wahrscheinlich als Phenylessigsäure, oder als ihr Aethylester, und der Bildung von Monophenacetylmalonsäureester, der nun in Alkalilauge mit gelber Farbe löslich ist. Durch Behandeln, namentlich längeres Kochen mit letzterer, tritt schliesslich Entfärbung und vollständige Verseifung ein. Wird die klare alkalische Lösung mit Salzsäure stark angesäuert, so scheidet sich Phenylessigsäure mit allen ihren bekannten Eigenschaften ab und geht aus der wässrigen Flüssigkeit leicht in Aether über. Sie wurde gesammelt und ihre Menge betrug 91 pCt. von der nach der Gleichung

$$(C_6H_5 . CH_2 . CO)_2 : C : (CO . O . C_6H_5)_2 + 4H_2O = 2C_6H_5 . CH_2 . CO . OH + CH_2(CO . OH)_2 + 2HO . C_2H_5$$

zu erwartenden Quantität. Die ausgeätherte wässrige Lösung gab nach dem Neutralisiren mit Ammoniak auf Zusatz von Chlorbaryum einen Niederschlag von malonsaurem Baryum (56 pCt. der Theorie), der sich in heissem Wasser etwas löste und sich beim Verdampfen wieder in den charakteristischen krystallinischen Häuten ausschied.

Der beim Ausschütteln des Rohöles mit 5procentiger Natronlauge in diese übergegangene Antheil, welcher durch Ansäuern wieder abgeschieden und vollkommen in Aether übergeführt war, wurde durch mehrfaches Schütteln mit Sodalösung von einer gewissen Menge als Verseifungsproducte entstandener Säuren befreit und nach dem Trocknen über Natriumsulfat und Verdunsten des Aethers, zuletzt im Vacuum bis zu constantem Gewichte, in einer Menge von 40 und 48 pCt. des rohen Gemisches als fast farbloses dünnflüssiges Oel erhalten. Es ist der

Monophenacetylmalonsäureester

$C_6H_5 . CH_2 . CO . CH(CO . O . C_2H_5)_2 = C_{15}H_{18}O_5$,

dessen alkoholische Lösung durch Eisenchlorid tief roth gefärbt wird.

Analyse:	Ber. Procente:	C 64.75,		H 6.48.		
	Gef. »	» 64.41,	64.37,	» 6,32,	6.28.	

Beim Schütteln mit einer wässrigen Lösung von Aetznatron wird sie von dieser schnell, mit einer solchen von Soda von letzterer nur langsam unter intensiver Gelbfärbung aufgenommen. Es entsteht dabei

Natriumphenacetylmalonsäureester,

$C_6H_5 . CH_2 . CO . CNa(CO . O . C_2H_5)_2$, welchen man durch Versetzen der von Aussen durch Eis gekühlten alkoholischen Lösung des öligen

Esters mit derjenigen von 1. Mol. Natriumäthylat in Gestalt einer hochgelben krystallinischen Masse erhält. Die Mutterlauge, welche tief schwarzroth gefärbt ist, wird dann abgesogen, der Niederschlag mit absolutem Aether gewaschen, bis dieser farblos abläuft, und im Vacuum getrocknet.

Der Natriumgehalt entspricht dem aus der Formel $C_{15}H_{17}NaO_5$ berechneten Werthe.

Analyse: Ber. Procente: Na 7.67.
Gef. » » 7.76.

In Wasser ist diese Natriumverbindung leicht, in Alkohol schwer, in Aether garnicht löslich. Sie schmilzt zwischen 218 und 221° unter Zersetzung. Aus der wässrigen Lösung scheidet Kohlensäure den Phenylacetylmalonsäureester in farblosen Tropfen ab.

Unter Aether mit Phenacetylchlorid zusammengebracht, findet schnell Entfärbung statt und die Lösung enthält dann neben etwas Phenylessigsäure und regenerirtem Ester namentlich Diphenacetylmalonsäureester, der beim Ausschütteln mit Natronlauge zurückbleibt.

2. Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phenacetylmalonsäureester.

Als 10.55 g des Esters durch 25 ccm absoluten Aether verdünnt mit einer Lösung von 7.1 g Phenylhydrazin in derselben Aethermenge vermischt wurden, erhöhte sich die Temperatur der Flüssigkeit unter Trübung bis zu gelindem Sieden und nach kurzer Zeit erstarrte die ganze Masse zu einem steifen Krystallbrei. Derselbe wurde auf das Saugfilter gebracht, die rein weisse feste Substanz mit Aether ausgewaschen und im Vacuum getrocknet. Sie wog 6.6 g, schmolz bei 167—170°, und behielt auch nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol diesen Schmelzpunkt im Wesentlichen (168—170°) bei.

Diese Krystalle sind das schon von E. Fischer und Bülow[1]) mit den gleichen Eigenschaften dargestellte Phenacetylphenylhydrazid,

$$C_6H_5 . CH_2 . CO . NH . NH . C_6H_5,$$

wie ein Vergleich mit einem besonders aus Phenylacetylchlorid und Phenylhydrazin dargestellten Präparate, sowie die Analyse und die Molekulargewichtsbestimmung durch Ermittelung der Siedepunktserhöhung der alkoholischen Lösung ergab. Sie werden durch Eisenchlorid nicht, wohl aber in concentrirt schwefelsaurer Lösung stark roth gefärbt (Bülow'sche Reaction).

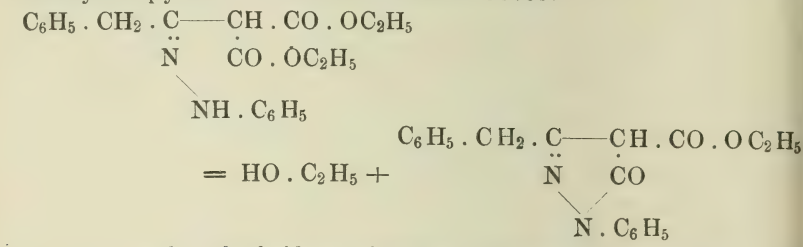
Die von dem Hydrazid getrennte ätherische Mutterlauge wurde nun durch Schütteln mit 5procentiger Salzsäure vom Phenylhydrazinüberschusse befreit, getrocknet und im trocknen Luftstrome abge-

[1]) Ann. d. Chem. 236, 196.

dunstet. Es hinterblieb ein tiefrothes Oel, welches nach längerem Stehen 1.7 g harter Krystalle absetzte, die nach dem Absaugen, Waschen mit Aether und Umkrystallisiren aus 90procentigem siedenden Alkohol in Form farbloser, zwischen 124—127° schmelzender Prismen erhalten wurden, deren weingeistige Lösung auf Zusatz von Eisenchlorid eine tief violette Färbung annimmt. Die Analyse ergab die Formel $C_{19}H_{18}N_2O$:

Analyse: Ber. Procente: C 70.81, H 5.59, N 8.70.
Gef. » » 70.31, 70.79, » 5.55, 5.72, » 8.99.

Der neue Körper ist daher der aus dem Hydrazon des Phenacetylmalonsäureesters durch Alkoholabspaltung entstandene Phenyl-3-benzyl-5-pyrazolon-4-carbonsäureester:



$$C_6H_5 . CH_2 . C(=N)—CH . CO . OC_2H_5 \quad (NH . C_6H_5)$$

$$= HO . C_2H_5 + C_6H_5 . CH_2 . C(=N)—CH . CO . OC_2H_5 \quad (N . C_6H_5)$$

Die nach Abscheidung desselben bleibende Mutterlauge, ein tiefrothes Oel, wog 4.9 g. Unter 15 mm Druck destillirt es fast ohne Rückstand zwischen 88—90°; unter gewöhnlichem Luftdruck bei 188—194°. Es ist daher Malonsäureester, und liefert in der That nach dem Verseifen beim Zusatz von Chlorbaryum zur neutralisirten Lösung reichliche Fällung von malonsaurem Baryum, in welchem nach dem Trocknen bei 120° 53.87 pCt. Baryum (gegen 53.31 pCt. der Formel $C_3H_4BaO_4$) gefunden wurden.

Die zu erwartende normale Einwirkung des Phenylhydrazins auf Phenacetylmalonsäureester unter Bildung des Ketonhydrazons und dessen Umwandlung in den Pyrazolonester findet also nur in geringem Betrage (ca. 14 pCt.) statt. In weit ausgedehnterem Maasse (zu 77 pCt.) wirkt das Phenylhydrazin spaltend auf den Acylmalonsäureester ein und bildet das Phenacetylphenylhydrazid neben Malonsäureester:

$$C_6H_5 . CH_2 . CO . CH(CO . O . C_2H_5)_2 + NH_2 . NH . C_6H_5$$
$$C_6H_5 . CH_2 . CO . NH . NH . C_6H_5 + CH_2(CO . O . C_2H_5)_2.$$

3. Diphenacetylmalonsäureester und Phenylhydrazin.

Ein Gemisch der Lösungen von 1 Mol. (11.2 g) Diacylmalonsäureester und 2 Mol. (6.20 g) Phenylhydrazin in Aether (55 ccm) trübt sich ebenfalls unter Temperaturerhöhung in kurzer Zeit und scheidet dabei weisse Krystallmassen ab. Nach zwei Tagen wurde filtrirt und der Niederschlag mit Aether ausgewaschen. Er wog im Ganzen 7.5 g, schmolz direct zwischen 166 und 169° und war abermals das Hydrazid der Phenylessigsäure. Die durch Schütteln mit

verdünnter Salzsäure von unverändertem Phenylhydrazin befreite ätherische Mutterlauge hinterliess ein dunkles zähes Oel, aus dem im Vacuum Malonsäureester von normalen Eigenschaften abdestillirt werden konnte. Der schwärzlich-schmierige Rückstand gab in verdünnter alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid die stark violette Färbung des Pyrazolons, das aber ebenso wenig wie ein anderes fassbares Product isolirt werden konnte. Durch die Abscheidung von Phenacetylphenylhydrazid ist auch hier der Eintritt einer Spaltung nachgewiesen worden.

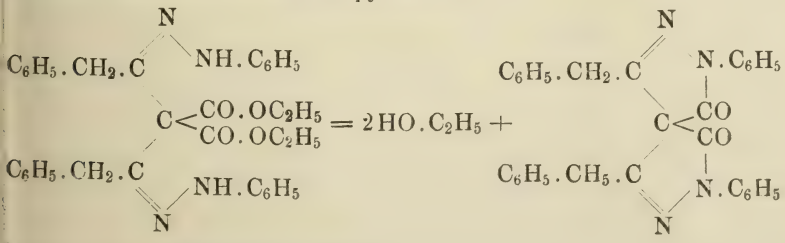
Leichter verarbeitbare Producte entstehen bei der Umsetzung von Diphenacetylmalonsäureester mit essigsaurem Phenylhydrazin.

Als 20.8 g des reinen Esters in 75 ccm absolutem Alkohol mit einer Lösung von 12.2 g Phenylhydrazin und 18.5 g Eisessig in 50 ccm Alkohol gemischt worden war, begann nach einer Viertelstunde die Abscheidung von Krystallen, welche schnell zunahm. Am nächsten Tage wurde nach Zusatz von weiteren 50 ccm Alkohol noch einige Stunden am Rückflusskühler gekocht und dann stark abgekühlt, und der Niederschlag (8.3 g) aus heissem Weingeist umkrystallisirt. Die flachen Prismen schmelzen zwischen 168 und 170° und werden durch Eisenchlorid nur nach Lösung in concentrirter Schwefelsäure tief roth gefärbt. Sie sind demnach wiederum das durch Abspaltung des Phenylessigsäureradicals aus dem Malonester gebildete Phenylhydrazid. Die stark eingeengten Mutterlaugen setzten bei längerem Stehen Krystalle ab, die sich nach dem Abdestilliren der letzten Reste von Alkohol und Essigsäure im Vacuum noch etwas vermehrten (im Ganzen 8.7 g). Sie schmolzen nach dem Umkrystallisiren bei 124—127° und gaben bei der Analyse den der Formel des 1-Phenyl-3-benzyl-5-pyrazolon-4-carbonsäureester entsprechenden Stickstoffgehalt.

Analyse: Ber. Procente: N 8.70.
Gef. » » 8.95.

Die weingeistige Lösung wurde durch Eisenchlorid tief violet gefärbt. Nach dieser Reaction mussten auch in den übrig bleibenden zähen Oelen noch gewisse Mengen des Pyrazolonderivates anwesend sein.

Ein aus dem Dihydrazon des doppelt phenacetylsubstituirten Malonsäureesters ableitbares Dipyrazolon:



konnte nicht aufgefunden werden.

Selbst durch essigsaures Phenylhydrazin erfährt daher der Diphenacetylmalonsäureester entweder zunächst eine Spaltung, bei welcher neben Hydrazid wohl Monophenacetylmalonsäureester entsteht:

$$(C_6H_5.CH_2.CO)_2:C:(CO.O.C_2H_5)_2 + NH_2.NH.C_6H_5$$
$$= C_6H_5.CH_2.CO.NH.NH.C_6H_5 + C_6H_5.CH_2.CO.CH(CO.O.C_6H_5)_2,$$

aus dem dann weiter das Monophenylhydrazon und durch Abspaltung von Alkohol das Monopyrazolon gebildet werden kann, oder es ist auch denkbar, dass zunächst ein 1-Phenyl-3-benzyl-4-phenylacetyl-5-pyrazolon-4-carbonsäureester

$$\begin{array}{lcl} C_6H_5.CH_2.CO & & CO.O.C_2H_5 \\ & >C< & \\ C_6H_5.CH_2.\underset{\cdot\cdot}{C} & & \underset{\cdot}{CO} \\ & \underset{N}{\text{———}} & \underset{N}{\text{———}}.C_6H_5 \end{array}$$

gebildet und aus diesem erst durch weitere Phenylhydrazinwirkung das Hydrazid der Phenylessigsäure abgespalten und so das Pyrazolon entstanden wäre.

Da den gewonnenen

8.3 g Hydrazid ein Gewicht von 4.37 g Phenacetyl ($C_6H_5.CH_2.CO$),
8.7 » Pyrazolon » » » 3.22 » »
den abgeschiedenen Producten also 7.59 g »
d. angewandten Ester (20.8 g) aber 12.50 » » entsprechen, so sind die Umwandlungsproducte von nur 60.7 pCt. des Ausgangsmaterials nachgewiesen worden.

Da nun aus dem Diphenacetylmalonsäureester neben 1 Mol. Pyrazolon 1 Mol. Phenacetylphenylhydrazid entstehen muss, so kommen von den 8.3 g Hydrazid auf diese Art der Bildung 6.11 g und es würden 2.19 g in anderer Reaction, d. h. aus 2 Mol. auf 1 Mol. Ester entstanden sein:

$$(C_6H_5.CH_2.CO)_2:C:(CO.O.C_2H_5)_2 + 2\,NH_2.NH.C_6H_5$$
$$= 2\,C_6H_5.CH_2.CO.NH.NH.C_6H_5 + CH_2(CO.OC_2H_5)_2,$$

d. h. es müssten 1.92 g Ester diese Zersetzung erlitten haben, oder 9.23 pCt. Während 8.7 g Pyrazolon aus 10.70 g oder 51.44 pCt. Ester gefunden waren. Es sind somit nach dieser Art der Berechnung 51.44 + 9.23 = 60.67 oder 60.7 pCt. Ester in Form der Producte nachgewiesen worden.

Bei der fast vollständigen Unlöslichkeit des Phenacetylphenylhydrazides in Aether ist dasselbe sicher viel genauer bestimmt worden als der Pyrazolonester, der nach der Eisenchloridreaction in den letzten dunklen schmierigen Mutterlaugen auch sicher noch vorhanden war. Es erscheint deshalb keineswegs unmöglich, dass das Hydrazid überhaupt nur als Nebenproduct des Pyrazolons entstanden ist. Im letzteren Falle hätten auf die 8.3 g Hydrazid 11.8 g Pyrazolon, d. h. 3.1 g mehr gebildet werden müssen als isolirt wurden.

4. Acetyl- und Diacetylmalonsäureester mit Phenylhydrazin.

Beide acetylsubstituirte Malonsäureester wurden nach dem Verfahren von Lang und Michael durch Einwirkung von Chloracetyl auf Natriummalonsäureester dargestellt und durch Rectification im Vacuum von einander getrennt und gereinigt.

Die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Monacetylmalonsäureester hat bereits Michael untersucht und darüber mit folgenden Worten berichtet[1]): »Das Vorhandensein eines Carbonyls in der Verbindung wurde bewiesen durch das Verhalten gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin, wobei im ersteren Falle halbflüssiges Oxim, im letzteren Falle das bei 119—120° schmelzende, in weissen prismatischen Blättern krystallisirende Azid von der Zusammensetzung $CH_3 . C(N . NH . C_6H_5) . (CO . O . C_2H_5)_2$ gebildet wird.«

Mit welchem Ziffernerfolge diese letztere Verbindung analysirt wurde, ist dabei nicht angegeben.

Nach meinen Beobachtungen ist die Ansicht Michael's über die Zusammensetzung des bei 119—121° schmelzenden Körpers nicht richtig.

Als 12 g Acetylmalonsäureester vom Sdp. 118—119° bei 15 mm Druck in 25 ccm Aether mit einer Lösung von ebenfalls 12 g Phenylhydrazin in 25 ccm Aether vermischt wurden, trat bald lebhafte Reaction und Sieden der Flüssigkeit ein. Es schied sich aber weder in der Wärme noch nach dem Abkühlen irgend etwas aus. Das in Aether kaum lösliche Acetyl-Phenylhydrazid konnte sich demnach nicht in irgend bemerkenswerther Menge gebildet, eine Spaltung des Acetylmalonsäureesters — wie sie am Phenacetylmalonsäureester vor sich geht — daher nicht stattgefunden haben. Erst bei eintägigem Erkalten durch Eis-Kochsalzgemisch schieden sich 3.4 g hellgelb gefärbte Krystalle ab, die sich bei zehntägigem Stehen in starker Winterkälte noch vermehrten. Sie gaben mit Eisenchlorid eine violetrothe Färbung, wurden von Aether ziemlich leicht gelöst und schmolzen zwischen 76—79° die erste und 74—98° die zweite Ausscheidung. Zwischen 105—110° trat vollständige Zersetzung ein. Wahrscheinlich liegt in diesen ersten Ausscheidungen im Wesentlichen das Hydrazon des Acetylmalonsäureesters vor. Dasselbe analysenrein darzustellen, gelang bei der leichten Zersetzbarkeit der Substanz nicht.

Als 10.2 g Diacetylmalonsäureester vom Sdp. 154—155° bei 12 mm Druck in 25 ccm Aether mit dem in der gleichen Aethermenge gelösten Phenylhydrazin (17.4 g) vermischt wurden, stieg die Temperatur schnell unter lebhaftem Sieden der Flüssigkeit bis auf

[1]) Journ. prakt. Chem. 37, 476.

50° und sank dann langsam wieder herab. Bei 36° fand plötzlich starke Krystallabscheidung statt, welche sich mit der Zeit noch etwas vermehrte. Nach zweitägigem Stehen wurde die Flüssigkeit abgesogen und so 7.6 g sehr schöner, nach dem Waschen mit etwas Aether, schneeweisser Blättchen vom Schmp. 126.5—128° erhalten, die mit Eisenchlorid und concentrirter Schwefelsäure die Bülow'sche Acyl-Phenylhydrazid-Reaction gaben. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol änderte sich der Schmelzpunkt nicht. Eine Stickstoffbestimmung lieferte den der Formel des β-Acetylphenylhydrazides,

$$CH_3 . CO . NH . NH . C_6H_5 = C_8H_{10}N_2O,$$

entsprechenden Werth.

Analyse: Ber. Procente: N 18.66.
Gef. » » 18.82.

Es liegt also in der That diese Verbindung vor, deren Schmelzpunkt von E. Fischer zu 128.5° gefunden wurde.

Nach Befreiung der ätherischen Mutterlaugen von unverändertem Phenylhydrazin durch Schütteln mit fünfprocentiger, wässriger Salzsäure und Verdunsten des Aethers schieden sich harte Krystalle ab, welche nach dem Waschen mit etwas Aether 1.2 g wogen, bei 112 bis 116° schmolzen und durch Eisenchlorid intensiv violetroth gefärbt wurden. Da ihre Menge sehr gering war (1.2 g), so wurde auf weitere Reinigung verzichtet, als sich zeigte, dass dieselbe Substanz in einer zweiten Reaction in weit grösserer Menge entstand, welche Reindarstellung und Analyse ermöglichte.

Diese zweite Reaction wurde bei Gegenwart von Essigsäure durchgeführt. Zu dem Zwecke wurde ein Gemisch von 10.5 g Diacetylmalonsäureester mit 25 ccm absolutem Alkohol mit einer Lösung von 19.5 g Phenylhydrazin und 33 g Eisessig in 35 ccm Alkohol versetzt. Es trat sofort bemerkbare Erwärmung, aber keinerlei Ausscheidung ein. Nach Zusatz weiterer 100 ccm Alkohol wurde zwei Stunden lang am Rückflusskühler gekocht, nach dem Abkühlen — da sich nichts ausschied — der Alkohol zu vier Fünfteln abdestillirt und der flüssige Rückstand mit Wasser versetzt. Es fiel ein Oel aus, welches nach kurzer Zeit erstarrte. Ohne vorher zu trennen, wurde die ganze Masse mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische von der wässrig-alkoholischen Schicht abgehoben. Die letztere schied bei längerem Stehen an der Luft farblose Nadeln (3 g) ab, welche direct zwischen 125—129° und nach dem Umkrystallisiren bei 126.5—128° schmolzen. Sie gaben die Bülow'sche Reaction und waren daher β-Acetyl-Phenylhydrazid.

Aus der vom Phenylhydrazin befreiten ätherischen Lösung wurden durch Abdunsten 8.5 g einer sehr harten Krystallmasse gewonnen, welche nach dem Umkrystalliren aus Aetheralkohol ein feines schneeweisses Krystallpulver sechsseitiger Prismen bildete, die

bei 119—121.5° schmolzen, durch Eisenchlorid intensiv violetroth gefärbt wurden und bei der Analyse zur Formel $C_{13}H_{14}N_2O_3$ führten.

Analyse: Ber. Proc.: C 63.41, H 5.69, N 11.38.
Gef. » » 62.99, 63.07, » 5.42, 5.46, » 11.53.

Der Körper ist daher der 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-4-carbonsäureester. Er lässt sich der ätherischen Lösung durch Natronlauge entziehen und wird durch Ansäuern unverändert wieder gefällt. Er entsteht durch Abspaltung einer Acetylgruppe in Form von β-Acetyl-phenylhydrazid,

$$(CH_3 . CO)_2 : C : (CO . O . C_2H_5)_2 + NH_2 . NH . C_6H_5 = CH_3 . CO . NH . NH . C_6H_5 + CH_3 . CO . CH : (CO . O . C_2H_5),$$

Umwandlung des Monacetylmalonsäureesters in das Hydrazon und Abspaltung von Alkohol aus demselben.

$$\begin{array}{l} CH_3 . \underset{\cdot\cdot}{C} — \underset{\cdot}{C}H . CO . O . C_2H_5 \\ \quad\ \ N \quad CO . O C_2H_5 \\ \quad\ \ \diagdown \\ \qquad NH . C_6H_5 \end{array} = HO . C_2H_5 + \begin{array}{l} CH_3 . \underset{\cdot\cdot}{C} — \underset{\cdot}{C}H . CO . O . C_2H_5 \\ \quad\ \ N \quad C \\ \quad\ \ \diagdown \diagup \\ \qquad N . C_6H_5 \end{array}$$

Diese Substanz ist es augenscheinlich, welche Michael bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acetylmalonsäureester in bei 119—121° schmelzenden Krystallen gewonnen und fälschlich für das Hydrazon gehalten hatte.

Da bei vollständiger Umwandlung 10.5 g Diacetylmalonsäureester 10.6 g Pyrazolonester liefern sollten, so ist in den 8.5 g isolirter Verbindung eine Umsetzung von 80.2 pCt. nachgewiesen worden. Sie ist sicher wesentlich grösser gewesen, da die allerdings wenig beträchtliche letzte schmierige Mutterlauge noch immer die Eisenchloridreaction des Pyrazolonesters ergab.

Aus vorstehenden Mittheilungen ist ersichtlich, dass die beiden Diacylmalonsäureester sich gegen Phenylhydrazin im Wesentlichen gleich verhalten, indem die eine Acylgruppe durch ein Molekül des Hydrazins als Hydrazid abgespalten wird, der Rest dann weiter das Phenylhydrazon der Ketoncarbonylgruppe des Monacylmalonsäureesters liefert, welches sofort unter Alkoholverlust in den Pyrazoloncarbonsäureester übergeht:

$$\begin{matrix} R . CO \\ R . CO \end{matrix} > C < \begin{matrix} CO . O C_2H_5 \\ CO . O C_2H_5 \end{matrix} + 2 NH_2 . NH . C_6H_5 =$$

$$R . CO . NH . NH . C_6H_5 + R . \underset{\cdot\cdot}{C} . CH < \begin{matrix} CO . O C_2H_5 \\ CO . O C_2H_5 \end{matrix} + H_2O$$
$$N . NH . C_6H_5$$

und

$$\begin{array}{l} R . \underset{\cdot\cdot}{C} — \underset{\cdot}{C}H . CO . O C_2H_5 \\ \quad\ \ N \quad CO . O C_2H_5 \\ \quad\ \ \diagdown \\ \qquad NH . C_6H_5 \end{array} = HO . C_2H_5 + \begin{array}{l} R . \underset{\cdot\cdot}{C} — \underset{\cdot}{C}H . CO . O C_2H_5 \\ \quad\ \ N \quad CO \\ \quad\ \ \diagdown \diagup \\ \qquad N . C_6H_5 \end{array}$$

Von den Monacylmalonsäureestern werden aber augenscheinlich die in der Acylgruppe ein gesättigtes Alkoholradical enthaltenden nicht gespalten, sondern in das Hydrazon resp. den Pyrazolonester übergeführt, während beim Vorhandensein ungesättigter, also negativerer Gruppen im Acyl neben der Hydrazon- resp. Pyrazolonesterbildung auch noch eine Spaltung in Acylphenylhydrazid und Malonsäureester herläuft. Die letztere Reaction ist damit augenscheinlich durch die elektrochemische Natur der in den Malonsäureester eingetretenen Gruppen beeinflusst und wird durch grössere Negativität derselben oder grössere Zahl von Acylen wesentlich befördert.

---

336. Aart Verwey: Pentamethenylmalonsäure und Pentamethenylessigsäure.

[Aus dem I. chemischen Universitätslaboratorium mitgetheilt von J. Wislicenus.]

(Eingegangen am 27. Juli.)

Das aus Holzöl-Ketopentamethen durch Vermittlung des Pentamethenylalkohols dargestellte Pentamethenyljodür setzt sich mit Natriummalonsäureester in siedender ätherischer Lösung so gut wie gar nicht, in Benzol nur schwer, leichter in siedendem Toluol um. Man stellt sich durch Eintragen von 1 Mol. Natrium in Gestalt feinsten Drahtes in ein Gemisch von 2 Mol. Malonsäureester mit der fünffachen Menge Toluol durch Stehenlassen den Brei von Natriummalonsäureester dar, versetzt diesen mit 2 Mol. Pentamethenyljodür und kocht am Rückflusskühler. Nach 7 bis 8 Stunden ist der Process

$$\begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ \dot{} \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} > CH\,J + Na\,CH(CO \cdot O \cdot C_2H_5)_2$$

$$= NaJ + \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ \dot{} \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} > CH \cdot CH(CO \cdot O\,C_2H_5)_2$$

vollendet, und der breiige Natriummalonsäureester in ein dichtes körniges Pulver von Jodnatrium umgewandelt. Letzteres wird jetzt in Wasser gelöst, die Toluolschicht abgehoben, mit etwas Aether verdünnt, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und nach dem Abdestilliren des Aethers im luftverdünnten Raume rectificirt. Nach Entfernung des Toluols siedet die Hauptportion zwischen 137—138° unter einem Druck von 13 mm. Sie ist jodfrei und gab bei der Analyse Werthe, welche zu den für Pentamethenylmalonsäureester, $C_{12}H_{20}O_4$, berechneten stimmten.

Analyse: Ber. Procente: C 63.15, H 8.77,
Gef. » » 63.23, 63.03, » 8.32, 8.69.

Die Ausbeute betrug gegen 50 pCt. der Theorie.

Durch eine zehnprocentige absolut alkoholische Kalilösung wird dieser Ester auf dem Dampfbade in ausserordentlich kurzer Zeit verseift. Das Kaliumsalz der Pentamethenylmalonsäure scheidet sich dabei als schneeweisses Krystallpulver ab, das nach dem Waschen mit absolutem Alkohol und mit Aether nach dem Trocknen im Vacuum vollständig rein ist.

Analyse: Ber. für $C_5H_9 . CH(CO . OK)_2$.
Procente: K 31.45.
Gef. » » 31.14, 31.22.

Es ist stark hygroskopisch. Die concentrirte wässrige Lösung giebt mit Chlorbaryum in der Kälte keine Abscheidung, wohl aber beim Erhitzen; doch liess sich das Baryumsalz auf diese Weise beim Arbeiten mit geringen Mengen nicht chlorfrei darstellen.

Die wässrige Lösung wurde daher mit verdünnter Schwefelsäure stark angesäuert und im Hagemann'schen Apparate mit Aether erschöpft. Letzterer hinterliess beim Verdunsten die krystallinische Pentamethenylmalonsäure, $C_5H_9 . CH(CO . OH)_2$, welche direct zwischen 158—160°, nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Benzol bei 162—163° schmolz.

Analyse: Ber. für $C_8H_{12}O_4$.
Procente: C 55.81, H 6.98,
Gef. » » 55.43, 55.38, » 6.79, 7.19.

Sie krystallisirt in feinen weissen Nadeln, welche sich in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösen.

Die wässrige Lösung gab beim Sättigen mit überschüssigem Baryumcarbonat und Eindampfen der Lösung das Baryumsalz als weisse Krystallmasse, die bei 100° nur wenig an Gewicht verlor und 44.38 pCt. Baryum anstatt 44.64 nach der Formel $C_8H_{10}BaO_4$ enthielt.

Die Pentamethenylmalonsäure entwickelt schon beim Schmelzen langsam Kohlensäuregas. Die Zersetzung vollendet sich bei 180° in kurzer Zeit. Dabei hinterbleibt ein Oel, welches unter 26 mm Druck fast vollkommen bei 139—140° destillirt ohne zu erstarren, und nun die der Formel der Pentamethenylessigsäure

$$\begin{matrix} CH_2 . CH_2 \\ CH_2 . CH_2 \end{matrix}\!>\!CH . CH_2 . CO . OH = C_7H_{12}O$$

entsprechende Zusammensetzung ergiebt:

Analyse: Ber. Procente: C 65.63, H 9.38.
Gef. » » 65.19, 65.43, » 9.48, 9.62.

Das Silbersalz dieser Säure fällt aus der mit Ammoniak neutralisirten Lösung auf Zusatz von Silbernitrat als weisser Niederschlag. Beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser, in dem es sehr

schwer löslich ist, schiesst es in feinen farblosen Nadeln von der Formel $C_7H_{11}AgO_2$ an.

Analyse: Ber. Procente: C 35.74, H 4.68, Ag 45.96.
Gef. » » 35.26, » 4.91, » 46.05.

Durch Jodäthyl wird es sehr leicht in den Pentamethenylessigester, ein farbloses, unter gewöhnlichem Druck zwischen 191° und 192° siedendes Oel von sehr angenehmem, an Buttersäureester erinnerndem Geruch übergeführt. Bei der geringen Menge mir zur Disposition stehender Substanz war es nicht möglich, den Ester ganz vollkommen von Jodäthyl zu befreien, sodass die Ergebnisse der Verbrennungsanalyse nur annähernde Werthe ergaben.

---

364. Erwin Oberreit: Bromwasserstoffaddition an Diallylessigsäure und Diallylaceton.

[Aus dem ersten chemischen Universitätslaboratorium mitgetheilt von J. Wislicenus.]

(Eingegangen am 27. Juli.)

Die Versuche wurden in der Hoffnung unternommen, 1.5-Dibromüre und aus diesen durch Abspaltung der Bromatome unter Ringschluss Pentamethenderivate zu erhalten, z. B.

$$(CH_2 : CH . CH_2)_2 CH . CO . OH + 2 HBr = (CH_3 . CHBr . CH_2)_2 CH . CO . OH$$

aus letzterem aber

$$\begin{matrix} CH_3 . CH . CH_2 \\ CH_3 . CH . CH_2 \end{matrix} > CH . CO . OH.$$

I. Diallylessigsäure.

Da Hjelt und Fittig[1]) schon im Jahre 1882 nachgewiesen haben, dass aus freier Diallylessigsäure durch Anlagerung von Bromwasserstoff anstatt der wohl zunächst gebildeten $\gamma'\gamma''$-Dibromdipropylessigsäure ein bromhaltiges Lacton

$$\begin{matrix} CH_3 . CHBr . CH_2 \\ CH_3 . CH \text{——} CH_2 \\ O \text{————} \end{matrix} > \begin{matrix} CH \\ | \\ CO \end{matrix}$$

entsteht, so wurde als Ausgangsmaterial der Diallylessigsäureäthylester gewählt, oder vielmehr zunächst die Einwirkung von gasförmigem Bromwasserstoff bei gleichzeitiger Veresterung der Säure vorgenommen.

In ein mit Eis gekühltes Gemisch von Diallylessigsäure mit dem dreifachen Gewichte absolutem Aethylalkohol wurde Bromwasserstoff

---

[1]) Ann. d. Chem. 216, 73.

bis zu vollständiger Sättigung eingeleitet, die Absorption einige Tage in fest verschlossenem Gefässe sich selbst überlassen, dann abermals mit dem Gase gesättigt und nach etwa einer Woche die stark rauchende Flüssigkeit in eiskaltes Wasser gegossen. Das abgeschiedene Oel wurde mehrmals mit Eiswasser, und da hierdurch allein die saure Reaction nicht verschwand, der grössere Theil mit Sodalösung gewaschen. Beide Portionen wurden mit Aether verdünnt, durch entwässertes Glaubersalz getrocknet, die filtrirten Lösungen im trocknen Luftstrom abgedunstet und die Rückstände schliesslich im Vacuumexsiccator von den letzten Spuren Aether befreit.

Analyse: Erwartete Formel $C_8H_{18}Br_{12}O_2$.

Ber. Procente: Br 48.49.

Saure Portion, Gef. » » 41.65, 42.12.

Neutrale » » » » 41.02, 40.87.

Beide Portionen werden gemischt, abermals mit Alkohol versetzt, mit Bromwasserstoffgas gesättigt und wie vorher behandelt. Jetzt ausgeführte Brombestimmungen ergaben, dass sich der Gehalt an Halogen nicht geändert hatte.

Es wurde daher aus diallylessigsaurem Silber reiner Diallylessigester dargestellt und dieser in Gegenwart von Alkohol mit Bromwasserstoff genau wie oben behandelt.

Das Ergebniss war auch hier so ziemlich das gleiche, denn das neutrale Oel enthielt jetzt

Procente: Br 41.65 statt 48.49.

Bleibt das Oel sehr lange neben Natronkalk und Schwefelsäure im Vacuum stehen, so scheiden sich einige Kryställchen aus, deren Menge indessen so gering blieb, dass sie zu einer Brombestimmung nicht ausreichten.

Beim Destilliren im Vacuum trat Entwicklung von Bromwasserstoff ein und es ging unter 29 mm Druck ein sauer reagirendes Oel über, welches nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen 33.3 pCt., nach dem Waschen mit Sodalösung u. s. w. 30.97 pCt. Brom enthielt. Diese Beobachtungen sprechen dafür, dass schon während der Veresterung die $\gamma^1\gamma^2$-Dibrompropylessigsäure, oder der Ester selbst, theilweise in das gebromte Lacton von Hjelt und Fittig übergehen, der grössere Theil jedoch unverändert bleibt. Bei der Destillation spaltet sich dann weiter Bromäthyl unter Lactonbildung, gleichzeitig aber auch Bromwasserstoff ab, so dass wahrscheinlich neben dem Bromlacton auch ein bromfreies Lacton,

$$\begin{array}{l} CH_3 . CHBr . CH_2 \\ CH_3 . CH . CH_2 \end{array}\!\!>\!CH \quad = \quad HBr + \begin{array}{l} CH_3 . CH : CH \\ CH_3 . CH . CH_2 \end{array}\!\!>\!CH$$
$$O \text{———} CO \qquad\qquad O \text{———} CO$$

wenn auch nur zum geringeren Theile entsteht.

Der gefundene Bromgehalt des Esters (41.65 pCt.) würde einem Gemenge von 85.9 pCt. Dibrompropylessigester und 14.1 pCt. gebromtem Lacton, der des destillirten Oeles einem solchen von 92 pCt. gebromtem und 8 pCt. bromfreiem Lacton entsprechen.

Dass in dem ersteren Producte neben einem Ester ein Lacton wirklich vorhanden ist, geht aus der Untersuchung der Einwirkung von Zinkstaub hervor.

Das Oel wurde im vierfachen Volum absoluten Alkohols gelöst und nun mit reinem, von Oxyd befreitem Zinkstaub einige Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Alkohol wurde als Verdünnungsmittel angewendet, da besondere Versuche ergeben hatten, dass die Entbromung in Ligroïn oder Aether sich selbst nach tagelangem Kochen nicht vollenden lässt.

Die vom Zink abfiltrirte alkoholische Lösung liess auf Wasserzusatz neben basischem Bromzink ein Oel fallen, welches in Aether aufgenommen, wiederholt mit Wasser durchgeschüttelt und durch Abdunsten von Aether befreit wurde. Es war vollkommen bromfrei und liess sich ohne Rückstand destilliren. Dabei ging eine grössere Menge zwischen 183—186°, der Haupttheil aber von 228—231° über. Oefteres Durchdestilliren ändert an dem Mengenverhältniss wenig.

Die Fraction 183—186° ergab bei der Analyse Zahlen, die auf Dipropylessigester, $C_{10}H_{20}O_2$, stimmen.

Analyse: Ber. in Procente: C 69.77, H 11.63,
Gef. » » » 69.23, 69.13, » 11.49, 11.40.

Durch Verseifen des Esters mit Natronlauge und Fällen der mit Salpetersäure neutralisirten Lösung mit Silbernitrat wurde das Silbersalz der Säure niedergeschlagen, und nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen im Vacuum analysirt.

Analyse: Ber. für $C_8H_{15}AgO_2$.
Procente: C 38.25, H 5.98, Ag 43.03,
Gef. » » 37.71, 37.88, « 5.87, 5.90, » 42.88, 43.12.

Aus einem Theile des Natriumsalzes wurde die ölförmige Säure abgeschieden und durch Sättigen mit Calciumcarbonat das Calciumsalz dargestellt. Dasselbe ist, wie schon Fürth[1]) fand, in heissem Wasser schwerer löslich als in kaltem.

Es ist nach diesen Ergebnissen nicht zweifelhaft, dass das Zink dem Dibrompropylessigester nicht nur Brom entzogen, sondern gleichzeitig — wahrscheinlich durch Einwirkung auf den Alkohol — Wasserstoff an die Stelle hat treten lassen, so dass keine Ringschliessung erfolgt war. Hätte solche stattgefunden, so hätte der Ester

$$\begin{matrix} CH_3 . CH . CH_2 \\ CH_3 . CH . CH_2 \end{matrix} > CH . CO . OC_2H_5 = C_{10}H_{18}O_2$$

entstehen und bei der Analyse geben sollen:

[1]) Wiener Monatsheft 9, 320.

Procente C 70.51, H 10.59,
statt wie oben im Mittel » » 69.18, » 11.45.

Das Silbersalz $C_8H_{13}AgO_2$ aber
Procente: C 38.55, H 5.22, Ag 43.37,
statt wie oben » » 37.80, » 5.89, « 43.00.

Die zwischen 218 und 231° überdestillirende Fraction führte bei der Analyse auf die Formel $C_8H_{14}O_2$:

Analyse: Ber. Procente: C 67.61, H 9.86.
Gef. » » 67.09, 67.11, » 9.66, 9.96.

Sie bildet ein farbloses, eigenthümlich riechendes, in Wasser fast unlösliches Oel, welches mit Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff in jedem Verhältnisse mischbar ist und Lactoneigenschaften besitzt. In Natronlauge löst es sich in der Wärme leicht und wird durch Ansäuern mit Salzsäure unverändert wieder gefällt. Von Sodalösung wird es dagegen nicht aufgenommen.

Die mit Salpetersäure neutralisirte Natriumsalzlösung liefert mit Silbernitrat ein schwer lösliches Silbersalz, das sich in kochendem Wasser schwärzt, aus Wasser von 70° aber umkrystallisirt werden kann und dann Nädelchen bildet. Im Vacuum getrocknet, wurde es analysirt.

Analyse: Ber. für $C_8H_{15}AgO_3$.
Procente: C 35.96, H 5.61, Ag 40.45.
Gef. » » 36.30, 36.23, » 5.66, 5.71, » 40.23, 40.36.

Das Baryumsalz der Säure wurde aus dem Lacton durch Kochen mit Barytwasser, vorsichtiges Ausfällen des Ueberschusses mit Kohlensäure, Eindampfen des Filtrates zur Trockne, Auflösen in Alkohol und Fällen mit Aether als weisse Masse erhalten, die 30.04 und 30.07 pCt. Baryum enthielt, während die Formel $(C_8H_{15}O_3)_2Ba$ 30.11 pCt. verlangt.

Das Lacton verbindet sich nicht mit Brom und ist daher gesättigt.

Man erhält also aus dem im rohen Additionsproducte enthaltenen Ester der $\gamma_1\gamma_2$-Dibromdipropylessigsäure beim Behandeln mit Weingeist und Zinkstaub den Dipropylessigester selbst,

$$(CH_3 . CH_2 . CH_2)_2CH . CO . OC_2H_5 = C_{10}H_{20}O_2,$$

als zwischen 183 und 186° siedendes Oel, für welchen Burton[1]) früher den Siedepunkt 183° angab; aus dem zweiten Hauptbestandtheile, dem früher von Hjelt und Fittig dargestellten bromhaltigen Lacton dagegen das bromfreie α-Propylvalerolacton,

$$\begin{matrix} CH_3 . CH_2 . CH_2 \\ CH_3 . CH . CH_2 \end{matrix} > CH = C_8H_{14}O_2,$$
$$O \quad \text{———} CO$$

das innere Anhydrid der α-Propyl-γ-oxyvaleriansäure.

[1]) Americ. Chem. Journ. 3, 390.

Aus dem Silbersalz der letzteren stellte ich mittels einer ätherischen Lösung von Methyljodür den Methylester dar. Die Verhältnisse wurden so gewählt, dass etwas Silbersalz unverändert bleiben musste. Nach Abdunsten des Aethers im Vacuum über Schwefelsäure hinterblieb der α-Propyl-γ-oxyvaleriansäuremethylester als dickflüssiges Oel von der erwarteten Zusammensetzung

Analyse: Ber. für $C_9H_{18}O_3 : C_8H_{15}(CH_3)O_3$.

Procente: C 62.07, H 10.33.

Gef. » » 61.69, » 10.48.

Auch dieser Ester geht leicht wieder in das Lacton über, und zwar nicht nur sofort beim Destilliren, wo er vollkommen in dieses und Methylalkohol zerfällt, sondern mit der Zeit schon beim blossen Stehen über Schwefelsäure. Er nimmt dabei bald den Lactongeruch an und wird immer dünnflüssiger.

Die Analyse ergab:

nach $1^1/_2$ Tagen: Procente C 62.73, H 10.48,
» 3 » » » 63.91, » 10.15,
» 8 » » » 65.24, » 9.73.
Das Lacton verlangt, wie oben Proc. » 67.61, » 9.86.

Da Letzteres auch in die Schwefelsäure hinein verdampft, so blieb schliesslich zu wenig übrig, um die Umwandlung zu vollenden.

II. Diallylaceton.

Das Diallylaceton wurde zunächst durch Behandlung der mit Wasser unterschichteten ätherischen Lösung mit Natrium in den Diallylisopropylalkohol,

$$(CH_2 : CH . CH_2)_2 CH . CH(OH) . CH_3,$$

übergeführt, ganz wie J. K. Crow[1]) aus Allylaceton den Allylisopropylalkohol erhalten hatte. Die nach der Einwirkung eines Metallüberschusses abgehobene ätherische Lösung wurde über Aetzkalk getrocknet, filtrirt und abgedunstet und hinterliess nun ein schwach riechendes Oel, welches fast vollkommen bei 184—185° überging und nur sehr wenig von höher siedenden Antheilen, die das Pinakon sein müssen, enthielt.

Die Analyse ergab stets etwas zu wenig Kohlenstoff, auch nachdem durch mehrtägiges Verweilen über Baryumoxyd und schliesslich durch Behandeln mit etwas Natrium getrocknet worden war. Eine Aenderung des Siedepunktes fand dabei nicht statt.

Analyse: Ber. für $C_9H_{16}O$: Proc. C 77.14, H 11.43,
1) mit BaO 2 Tage lang getrocknet: » » 76.10, 76.18, » 11.58, 11.42,
2) » » 2 Wochen » » » » 76.24, 76.21, » 11.53, 11.35,
3) » Natrium » » » 76.38, 76.34, » 11.45, 11.29.

Der Alkohol ist ungesättigt, denn eine Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff entfärbt sich beim allmählichen Zusetzen sofort,

[1]) Ann. d. Chem. 201, 42.

bis fast genau 2 Mol. Br_2 zugegeben sind, ohne dass Bromwasserstoffbildung bemerkbar würde.

Dieser unsymmetrische Diallylisopropylalkohol wurde weiter in mit Eis gekühlten Gefässen mit Bromwasserstoffgas gesättigt, die Einleitung des Gases nach einigen Tagen Stehens wiederholt und dann die homogene Flüssigkeit in eiskaltes Wasser gegossen. Das abgeschiedene Oel wurde noch mehrmals mit Wasser und zuletzt mit verdünnter, eiskalter Sodalösung gewaschen, in Aether aufgenommen, mit entwässertem Glaubersalz getrocknet und der Aether vollkommen abgedunstet. Es hinterblieb ein Oel, welches 50.07 pCt. Brom enthielt.

Das blosse Additionsproduct

$$(CH_3 . CHBr . CH_2)_2 CH . CH(OH) . CH_3 = C_9H_{18}Br_2O$$

sollte 52.98 pCt., das aus diesem möglicherweise entstandene Tribromür $C_9H_{17}Br_3$ sogar 65.76 pCt. Brom enthalten.

Das Oel wurde daher nochmals mit Bromwasserstoff gesättigt und im verschlossenen Gefäss allmählich auf 70° erhitzt, dann wie vorher gereinigt. Der Bromgehalt entsprach nun der Formel des zweifach gebromten Alkohols, wogegen der Kohlenstoff etwas zu hoch gefunden wurde.

Analyse: Ber. für $C_9H_{18}Br_2O_2$.
Procente: C 35.76, H 5.96, Br 52.98.
Gef. » » 36.61, » 5.89, » 52.66, 52.64, 52.70, 52.88.

Dass dieses Oel noch eine, durch Bromwasserstoff nicht veränderte Hydroxylgruppe enthält, lehrt die Behandlung mit Phosphorpentabromid. Beim Vermischen in abgekühltem Gefäss trat sofort Bromwasserstoffentwickelung ein. Es wurde nach einiger Zeit auf 50° erwärmt, das flüssige Gemenge in Eiswasser gegossen und nach vollendeter Umsetzung das ausgeschiedene Oel in Aether aufgenommen, mit Natriumsulfat getrocknet, der Aether zuletzt im Vacuum abgedunstet. Der Rückstand besass jetzt einen Bromgehalt von 66.73 und 66.92 pCt. gegen den theoretischen Werth der Formel $C_9H_{17}Br_3$ von 65.76 pCt.

Der Dibrom-Dipropylisopropylalkohol wurde nun (81 g) mit absolutem Alkohol (85 g) vermischt und nach Zusatz von 70 g oxydfreiem Zinkstaub 10 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt. Die Lösung wurde vom Zinküberschuss abfiltrirt, letzterer noch mit etwas Alkohol ausgewaschen und mit viel Wasser versetzt, das Ganze mit Aether ausgeschüttelt, die abgehobene Aetherschicht verdunstet, das zurückbleibende Oel aber der fractionirten Destillation unterworfen. Es erwies sich als ein complicirtes Gemenge, aus dem durch sehr oft wiederholte Rectification zwei Hauptantheile, 137—140° und 158—160°, isolirt werden konnten.

Die Fraction 137—140° ist nach der Verbrennung augenscheinlich ein Kohlenwasserstoff. Zur weiteren Reinigung wurde er einigemale

mit Natrium destillirt und ging nun vollständig von 138—139° über. Die Verbrennungsanalyse führte zur Formel C_9H_{20}:

Analyse: Ber. Procente: C 84.37, H 15.63.
Gef. » » 83.40, 83.28, » 15.34, 15.33.

Die Substanz hält wahrscheinlich etwas einer sauerstoffhaltigen Verbindung hartnäckig fest.

Für das Vorhandensein eines gesättigten Nonans, wahrscheinlich des Dipropyläthylmethans, $(CH_3 . CH_2 . CH_2)_2 CH . CH_2 . CH_3$, spricht auch der ermittelte Werth der Molekularrefraction.

Dichte bei 20° = 0.7407, Brechungsexponent bei 20° für die Na-Linie 1.41564, daher Molekularrefraction gefunden 43.34 statt 43.53 Theorie.

Die Fraction 158—160° bestand aus einem sauerstoffhaltigen und alkoholartigen Körper, der bromhaltigen Schwefelkohlenstoff nicht entfärbt. Er wurde nach längerem Stehen über Baryumoxyd rectificirt, wobei er zwischen 158—159° überging, und dann verbrannt.

Die Ergebnisse der Analyse liessen sich nicht auf die Formel des erwarteten Dimethyl-α-oxäthylpentamethans, $C_9H_{10}O$,

$$\begin{matrix} CH_3 . CHBr . CH_2 \\ CH_3 . CHBr . CH_2 \end{matrix} > CH . CH(OH) . CH_3 + Zn$$

$$= ZnBr_2 + \begin{matrix} CH_3 . CH . CH_2 \\ CH_3 . CH . CH_2 \end{matrix} > CH . CH(OH) . CH_3$$

zurückführen, sondern sprachen eher für $C_8H_{16}O_4$,

Analyse: Ber. für $C_9H_{18}O$ Procente: C 76.06, H 12.68,
» » $C_8H_{16}O$ » » 75.00, » 12.50,
Gef. » » 74.44, 74.45, » 12.70, 12.64,

obgleich auch für diese der Kohlenstoffgehalt noch etwas zu tief lag. Ein solcher Alkohol hätte durch Abspaltung von Methyl entstehen können, etwa

$$\begin{matrix} CH_3 . CH . CH_2 \\ CH_3 . CH . CH_2 \end{matrix} > CH . CH(OH) . CH_3 + 2H$$

$$= \begin{matrix} CH_3 . CH . CH_2 \\ CH_3 . CH . CH_2 \end{matrix} > CH . CH_2 . OH + CH_4.$$

Freilich liegen Analogien für derartige Reactionen bis jetzt nicht vor. Verständlicher erscheint die Annahme, dass dem Alkohol $C_9H_{18}O$ noch hartnäckig etwas Wasser beigemengt geblieben war. Denn hätte der Körper auf 97.87 pCt. $C_9H_{18}O_4$ noch 2.13 pCt. Wasser oder 1 Mol. des letzteren auf nahezu 6 Mol. des Alkohols enthalten, so hätte er, übereinstimmend mit den Analysenergebnissen C 74.45 pCt., H 12.65 pCt. liefern sollen.

Es ist deshalb noch immer wahrscheinlich, dass der gesuchte Ringalkohol vorgelegen hat. Leider war die noch bleibende Menge des Präparates allzu gering, um vorläufig weitere Versuche anzustellen.

Möglicherweise hätte die Abspaltung von Methyl übrigens auch schon aus dem Diallylisopropylalkohol bei der Reduction des Diallylacetons stattfinden können:

$$(CH_2 : CH . CH_2)_2 CH . CO . CH_3 + 4H = CH_4 + (CH_2 : CH . CH_2)_2 CH . CH_2 . OH$$

oder $C_8H_{14}O$, denn auch jener Alkohol gab trotz sorgfältigen Trocknens, wie oben angeführt, gegenüber der Formel $C_9H_{16}O$ stets bis 0.8 pCt. zu wenig Kohlenstoff bei richtiger Wasserstoffzahl. Dass ein solcher Diallyläthylalkohol nicht vorlag, geht aus der folgenden Mittheilung hervor, nach welcher der Diallyläthylalkohol nicht wie der Diallylisopropylalkohol bei 184—185°, sondern bei 170—173° siedet.

Der untersuchte Diallylisopropylalkohol ist daher sicher ebenfalls noch wasserhaltig, und zwar ein Gemenge von ungefähr 99 pCt. des reinen Alkohols $C_9H_{16}O$ mit 1 pCt. Wasser, gewesen. Ein solches nämlich

verlangt Procente C 76.37, H 11.43;
es wurde gefunden » » 76.38, » 11.45.

---

365. Erwin Oberreit: Darstellung des Diallyläthylalkohols.

[Mitgetheilt von J. Wislicenus.]

(Eingegangen am 27. Juli.)

Um zu dem 3.4-Dimethylpentamethenylcarbinol zu gelangen, habe ich zunächst die Darstellung des Diallyläthylalkohols,

$$(CH_2 : CH . CH_2)_2 CH . CH_2 . OH,$$

durchzuführen versucht, und zwar von der Diallylessigsäure aus durch Ueberführung ihres Ammonsalzes in das Acylamid, Umwandlung desselben in das Nitril, Reduction des letzteren zur Aminbase des Diallyläthyls und Zersetzung derselben durch Salpetrigsäure.

Beim Einleiten von Ammoniakgas in eine absolut ätherische Lösung der Diallylessigsäure erhält man das Ammonsalz als krystallinische Abscheidung, welche auf dem Saugfilter gesammelt, mit Aether gewaschen und im Vacuum zu trocknen versucht wurde. Da es sehr hygroskopisch ist und schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erwärmen, theilweise Ammoniak verliert und wieder in die Säure übergeht, so wurde es sofort in Glasröhren, später im Autoclaven 6 Stunden lang auf 230—260° erhitzt. Hierbei findet selbstverständlich die Umwandlung zum Diallylacetylamid,

$$(CH_2 : CH . CH_2)_2 CH . CO . ONH_4 = H_2O + (CH_2 : CH . CH_2)_2 CH . CO . NH_2,$$

nur theilweise statt. Das Product bildet eine weisse Krystallmasse, welche vor der Wasserluftpumpe abgesaugt wurde. Aus der Lösung,

welche von etwas freier Säure sauer reagirt und überdies unverändertes Ammonsalz enthält, lässt sich noch etwas gelöstes Amid erhalten, wenn man sie mit Alkali neutralisirt und ausäthert. Der Verdunstungsrückstand der ätherischen Auszüge wird zu dem ausgeschiedenen Amid gegeben und das Ganze aus warmem Wasser umkrystallisirt. Man erhält es so in prachtvollen, langen Nadeln, die bei 82.5° scharf schmelzen. Der Siedepunkt liegt bei 265°.

Analyse: Ber. für $C_8H_{13}NO$.

Procente: N 10.07.

Gef. » » 10.52.

Das Amid wurde mit einem kleinen Ueberschuss über die der Gleichung:

$$C_7H_{11} . CO . NH_2 + P_2O_5 = 2HPO_3 + C_7H_{11} . CN$$

entsprechende Menge Phosphorsäureanhydrid gemengt und aus schwer schmelzbarer Glasretorte destillirt. Dabei ging ein zunächst bräunlich gefärbtes, durch wiederholtes Rectificiren vollständig farblos werdendes, leicht bewegliches, angenehm riechendes und süss schmeckendes Oel über, welches starkes Lichtbrechungsvermögen besass. Der Siedepunkt lag bei 186—188°. Die Ausbeute an dem reinen Körper betrug gegen 40 pCt. der Theorie. Eine Stickstoffbestimmung ergab den der Formel $C_8H_{11}N$ entsprechenden Werth:

Analyse: Ber. Procente: N 11.57.

Gef. » » 11.49.

Es lag also das gesuchte Diallylacetonitril,

$$(CH_2 : CH . CH_2)_2 CH . CN,$$

vor. Das Nitril lässt sich in alkoholischer Lösung durch Natrium leicht und mit guter Ausbeute zu Diallyläthylamin,

$$(CH_2 : CH . CH_2)_2 CH . CH_2 . NH_2,$$

reduciren, wenn man auf einmal nur geringe Quantitäten des Nitrils (nicht über 10 g) anwendet und etwa ein Zehntel mehr als die berechnete Menge Natrium in die vorher am Rückflusskühler schon zum Kochen erhitzte Lösung einträgt, so dass die Reaction stürmisch abläuft. Man verdünnt schliesslich mit Wasser, säuert mit Salzsäure an, äthert etwas unverändertes Nitril aus, übersättigt die saure Lösung stark mit Kalilauge und entzieht der Flüssigkeit das freie Amin abermals durch Ausschütteln mit Aether. Durch Abdunsten und Rectificiren gewinnt man etwa 70 pCt. der theoretischen Menge in Gestalt einer sehr unangenehm riechenden, farblosen, stark ätzenden Flüssigkeit vom Sdp. 167°, welche schnell Wasser anzieht, stark alkalisch reagirt und deren Dämpfe beim Hinzubringen von etwas Salzsäure Nebel bilden.

Die Analyse ergab zwar etwas zu niedrigen Gehalt an Kohlenstoff, aber gut stimmende Zahlen für die beiden anderen Elemente.

Analyse: Ber. für $(CH_2:CH.CH_2)_2CH.CH_2.NH_2 = C_8H_{15}N$
Procente: C 76.80, H 12.00, N 11.20.
Gef. » » 75.84, 75.90, » 12.29, 12.20, » 11.46.

Auch bei dieser Reduction werden daher die Allylgruppen nicht gesättigt, da den Formeln:

$C_8H_{17}N$ 13.38 pCt. und $C_8H_{19}N$ 14.73 pCt. Wasserstoff

entsprechen.

Das Chlorwasserstoffsalz ist zwar krystallinisch, zerfliesst aber so leicht an der Luft, dass man es kaum ohne Wasseraufnahme abwägen kann. Mit Platinchlorid giebt seine Lösung einen in Wasser sehr schwer löslichen, gelben Niederschlag von der Formel $(C_8H_{16}NCl)_2PtCl_4$, welcher beim Glühen 29.29 pCt. Platin statt 29.51 pCt. hinterliess.

Die neutrale wässrige Lösung des Chlorwasserstoffsalzes wurde nun mit der berechneten Menge Silbernitrit in der Kälte zusammengebracht und nach erfolgter Umsetzung die klare Lösung vom Chlorsilber abfiltrirt. Sie enthält das relativ sehr beständige Nitrit der Basis, welches sich erst bei etwa 80° unter lebhafter Entwickelung von Stickstoff zersetzt. Der Kolben muss mit gut wirkendem Rückflusskühler verbunden sein, wenn nicht eine grosse Menge des entstehenden Alkohols in dem Gase verdampfen soll. Zuletzt destillirt man ab, bis das übergehende Wasser frei von Oeltröpfchen ist. Man äthert dann das Filtrat aus, trocknet mit Baryumoxyd und rectificirt das nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende Oel.

Dasselbe siedet vollständig zwischen 170 und 173°, ist mit Wasser nicht mischbar, nimmt aber von letzterem leicht gewisse Mengen auf, die nur sehr schwer vollständig entfernt werden können. Mit Berücksichtigung letzteren Umstandes gab die Analyse Werthe, welche zu denen für die Formel des Diallyläthylalkohols,

$$(CH_2:CH.CH_2)_2CH.CH_2.OH = C_8H_{14}O,$$

befriedigend stimmen.

Analyse: Ber. Procente: C 76.19, H 11.11.
Gef. » » 75.47, 75.49, » 11.33, 11.39.

Dieser Alkohol entfärbt eine Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff sofort und entwickelt mit Natrium stürmisch Wasserstoff. Er wird weiter untersucht werden, namentlich um daraus das Dimethylpentamethenylcarbinol,

$$\begin{matrix} CH_3.CH.CH_2 \\ CH_3.CH.CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CH.CH_2.OH,$$

zu gewinnen.

366. C. Willgerodt: Zur Kenntniss der Darstellung des Diphenyljodiniumjodids aus dem Jodobenzol.

(Eingegangen am 7. Juli).

1. Das Diphenyljodiniumjodid kann, wie ich bereits neulich mitgetheilt habe[1]), durch Kochen des Jodobenzols mit wässrigen Jodkaliumlösungen dargestellt werden. Nach der gegenseitigen Einwirkung dieser Körper auf einander reagirt die bis dahin neutrale wässrige Lösung stark alkalisch und wird jodhaltig. Werden conc. Lösungen des Gemisches nur einige Male aufgekocht, so scheidet sich aus denselben nicht das gelbe Diphenyljodiniumjodid, sondern das demselben entsprechende braune Perjodid oft in solcher Reinheit aus, dass es den Schmp. 140° zeigt. Kocht man das erhaltene Perjodid weiter mit Wasser, so kann man, wenn man diese Operation lange genug fortsetzt, dasselbe in das Diphenyljodiniumjodid und Jod zerlegen, und nach dem Filtriren der kochenden Lösungen scheidet sich alsdann das gelbe Monojodid ab, das meist einen Zersetzungspunkt von ungefähr 180° zeigt.

Diese durch Versuche constatirten Thatsachen sprechen dafür, dass sich nach einander eine ganze Reihe von Umsetzungen vollzieht, die man leicht mit Hülfe der folgenden Gleichungen zu überblicken vermag:

1. $C_6H_5JO_2 + 2KJ + H_2O = C_6H_5JO + 2KOH + J_2$
2. $C_6H_5JO + C_6H_5JO_2 + KOH = (C_6H_5)_2J \cdot OH + KJO_3$
3. $(C_6H_5)_2J \cdot OH + KJ = (C_6H_5)_2J \cdot J + KOH$
4. $(C_6H_5)_2J \cdot J + J_2 = (C_6H_5)_2J \cdot J : J_2$
5. $(C_6H_5)_2J \cdot J : J_2 +$ kochendes Wasser $= (C_6H_5)_2J \cdot J + J_2$.

In Bezug auf die Ausbeute an Diphenyljodiniumjodid sei bemerkt, dass 62.5 pCt. Rohproduct erhalten worden sind.

2. Darstellung des Diphenyljodiniumjodids aus dem Jodobenzol mit Jodkaliumlösung in Gegenwart von Aetzbaryt.

Löst man Jodobenzol in kalter Aetzbarytlösung auf und kocht die Lösung mit Jodkalium, so scheidet sich oft schon während des Aufkochens, sicherlich aber beim Erkalten der Flüssigkeit ein Gemenge von Diphenyljodiniumjodid und Baryumjodat aus derselben aus, das durch Kochen mit Wasser leicht getrennt werden kann. Das auf diesem Wege erhaltene Jodid zeigte einen Zersetzungspunkt von 183°.

3. Darstellung des Diphenyljodiniumjodids mittels Aetzbarytlösungen.

Schon Christoph Hartmann und Victor Meyer[2]) haben festgestellt, dass sich erhebliche Mengen einer »Jodoniumbase« bilden,

[1]) Diese Berichte 29, 1574. [2]) Diese Berichte 27, 1593.

wenn Jodobenzol mehrere Stunden mit Natronlauge geschüttelt wird. Auch beim Behandeln des Jodobenzols mit Barytwasser erhält man Diphenyljodiniumhydroxyd; es scheint dies aber nicht das einzige organische Reactionsproduct zu sein. Stellt man Jodobenzol-Aetzbarytlösungen ruhig hin, so bleiben sie klar und an den Wandungen der Gefässe setzen sich wohl ausgebildete Krystalle von Baryumjodat ab; schüttelt und reibt man aber die frisch bereitete Lösung des Jodobenzols in einem Glase, so scheidet sich Baryumjodat aus der Flüssigkeit ab und trübt dieselbe vollständig. Versetzt man das Filtrat von der festen Verbindung mit Jodkaliumlösung, so fällt kein Diphenyljodiniumjodid aus; die Jodiniumbase vermag man erst nachzuweisen, wenn die Lösung des Jodobenzols längere Zeit gestanden hat. Diese Reactionen, sowie die leichte Löslichkeit des Jodobenzols in alkalisch reagirenden Lösungen von Hydroxyden scheinen mir darauf hinzudeuten, dass das Jodobenzol das Anhydrid einer Benzoljodonsäure repräsentirt, das mit basischen Hydroxyden sehr hinfällige Jodonate zu bilden vermag. Vor der Entstehung des Diphenyljodiniumhydroxyds müssen die Moleküle des Baryumbenzoljodonats in einer solchen Weise auf einander einwirken, dass sich Baryumjodat und nebenbei sehr wahrscheinlich Jodosobenzol und Diphenyl[1]) bilden; das Jodosobenzol vermöchte sich dann weiter mit Baryumjodonat zu Diphenyljodiniumhydroxyd und Baryumjodat umzusetzen, wie aus folgenden Gleichungen zu ersehen ist:

1. $3\,C_6H_5\,.\,JO(O_2Ba) = C_6H_5\,JO + C_{12}H_{10} + Ba(JO_3)_2 + 2\,BaO$
2. $C_6H_5\,JO + C_6H_5\,JO_2,\ \frac{Ba}{2}\,OH = (C_6H_5)_2\,JOH + \frac{Ba}{2}\,JO_3.$

Freiburg i. B.

---

367. Ernst Schmidt: Ueber das Scopolamin.

(Eingegangen am 20. Juli.)

Im Jahre 1895 theilte O. Hesse in der Apoth.-Ztg. kurz mit, dass das käufliche Scopolaminhydrobromid ein Gemisch der Hydrobromide zweier Basen sei. Die eine derselben soll das längst bekannte Hyoscin, die andere eine damit isomere, Atroscin genannte, sein. Ich habe s. Z. auf diese kurze, mit meinen Beobachtungen durchaus nicht übereinstimmende Notiz nichts erwidert, da O. Hesse weitere Mittheilungen hierüber in Aussicht stellte. Letztere sind in ausführlicherer Gestalt

[1]) Baryumsuperoxyd konnte in den Lösungen des Jodobenzols niemals nachgewiesen werden; der Geruch nach Diphenyl wurde aber oft wahrgenommen. Die Aufklärung gedachter Umsetzungen behalte ich mir vor.

vor Kurzem in diesen Berichten Heft 11, S. 1776 in einer »Scopolamin und Atroscin« überschriebenen Abhandlung niedergelegt. O. Hesse hat es bei dieser Gelegenheit für nöthig erachtet, sich von Neuem mit meinen früheren, das Scopolamin betreffenden Untersuchungen in einer nach Form und Inhalt so befremdenden Weise zu beschäftigen, dass ich zur Klärung der Sachlage gezwungen bin, auch an dieser Stelle etwas näher hierauf einzugehen. Ich verzichte dabei auf eine Erörterung sowohl des sonderbaren Tones, in welchem seine Abhandlung abgefasst ist, als auch der ganz unmotivirten persönlichen Angriffe, welche O. Hesse an Stelle von sachlichen Gründen zur Stütze seiner eigenartigen Ansichten zu verwenden für nöthig erachtet.

In meiner ersten, mit zahlreichen analytischen Daten versehenen Mittheilung über das Scopolamin (Apoth.-Ztg. 1890, April) habe ich ausdrücklich hervorgehoben, dass ich jene fragmentarischen Beobachtungen nur publicirte, um mir die ungestörte weitere Untersuchung des dort skizzirten Gebietes zu sichern. Trotzdem erschien zwei Jahre hiernach, und zwar kurz nach meiner zweiten, den gleichen Gegenstand betreffenden ausführlichen Publication (Arch. d. Pharm. 1892, Heft III) eine Abhandlung von O. Hesse (Ann. d. Chem. **271**, 110), in welcher er die bis dahin allgemein für die Ladenburg'sche Base $C_{17}H_{23}NO_3$ gebrauchte Bezeichnung Hyoscin einfach auf das von mir aufgefundene Alkaloïd $C_{17}H_{21}NO_4$ übertrug, sonst im Uebrigen das im Wesentlichen nur noch einmal beschrieb, was ich in meiner ersten und meiner zweiten Abhandlung, sowie bei anderen Gelegenheiten bereits eingehend dargelegt hatte. In diesen Abhandlungen habe ich auch den experimentellen Nachweis geführt, dass die Base, welche s. Z. Ladenburg als Hyoscin neben Hyoscyamin und Atropin aus Hyoscyamussamen isolirte, der Hauptmenge nach jedenfalls kein Isomeres letzterer Alkaloïde war, sondern vielmehr mit dem von mir zunächst aus der Wurzel von Scopolia atropoïdes, später aus Semen Hyoscyami und anderen Solanaceen isolirten Scopolamin zu identificiren ist. Ich glaube dies hervorheben zu sollen, da es O. Hesse als ein besonderes Verdienst in Anspruch nimmt, mein Scopolamin ohne Weiteres als identisch mit dem Ladenburg'schen Hyoscin erklärt zu haben.

Nach meinen Beobachtungen konnte ich jedoch die Möglichkeit der Existenz des Hyoscins als eines weiteren Isomeren des Atropins und Hyoscyamins niemals in Abrede stellen, im Gegentheil musste ich, der gesammten Sachlage entsprechend, ausdrücklich hervorheben, dass es durchaus nicht ausgeschlossen sei, dass sich ein derartiges Isomeres auch in der Hyoscyamuspflanze oder in einer anderen Solanacee vorfindet. Speciell die Analysen, welche Ladenburg von Hyoscin aus Duboisiablättern ausführte, stimmen so gut mit der Formel $C_{17}H_{23}NO_3$ überein, dass ich nicht verstehe, wie

O. Hesse, ohne die Duboisiablätter überhaupt untersucht zu haben, behaupten kann, das Hyoscin sei von seiner Entdeckung durch Ladenburg an bis heute in reiner Form nach $C_{17}H_{21}NO_4$ zusammengesetzt gewesen. Da es anatomisch kaum zu unterscheidende Duboisiablätter giebt, welche Hyoscyamin, andere, welche Scopolamin als Mydriaticum enthalten, wie ich früher gezeigt habe, so dürfte gerade hier doch die Möglichkeit vorliegen, dass es auch Handelssorten dieser Droge giebt, die Hyoscin, $C_{17}H_{23}NO_3$, enthalten. Ist es doch erst vor Kurzem E. Merck (Arch. d. Pharm. 1893) gelungen, aus Duboisiablättern ein neues, mit dem Hyoscyamin etc. isomeres Alkaloïd, das Pseudohyoscyamin, zu isoliren, und haben die Untersuchungen von J. Gadamer, über die ich demnächst berichten werde, gelehrt, dass in dieser Droge noch weitere Basen enthalten sind.

Es wäre daher jedenfalls erspriesslicher gewesen, wenn O. Hesse erst die weitere Entwickelung der Chemie der mydriatisch wirkenden Basen ruhig abgewartet hätte, als ohne Weiteres immer wieder und wieder mit sonderbarem Nachdruck zu betonen, die von mir zuerst isolirte und eingehend untersuchte Base $C_{17}H_{21}NO_4$: Scopolamin, sei identisch mit dem Ladenburg'schen Hyoscin: $C_{17}H_{23}NO_3$.

Die Untersuchung des Scopolamins und seines Spaltungsproductes, des Scopolins, hat mich seit dem Jahre 1889 ununterbrochen beschäftigt, wie aus meinen Publicationen (Apoth.-Ztg. 1890 und 1896, No. 31 und 37; Arch. d. Pharm. 1892 und 1894 etc.) hervorgeht. Es klingt daher sehr sonderbar, wenn O. Hesse, der 1892 seine erste Mittheilung über das Hyoscin machte, in einer Notiz (Apoth.-Ztg. 1896) sagte, dass sich nach Lage der Dinge für ihn als genauen Kenner des Hyoscins die Pflicht ergeben habe, auch das käufliche Scopolaminhydrobromid in Untersuchung zu nehmen.

Bei der Darstellung der in den käuflichen Scopoliawurzeln und in den Hyoscyamussamen enthaltenen Alkaloïde, welche ich für gedachte Untersuchungen wiederholt ausführte, bin ich niemals dem Atroscin, welches nach O. Hesse in dem käuflichen Scopolaminhydrobromid bis zu 50 pCt. vorkommen soll, begegnet. Wohl aber habe ich bei diesen Arbeiten Scopolamin: $C_{17}H_{21}NO_4$, in beträchtlicher Menge isolirt, eine Base, deren Eigenschaften ich in meinen früheren Publicationen eingehend beschrieben habe. Als Ausgangsmaterial für diese Untersuchungen dienten ausschliesslich tadellos ausgebildete Krystalle des prächtig krystallisirenden Hydrobromids dieser Base, $C_{17}H_{21}NO_4$, $HBr + 3H_2O$, dessen Drehungsvermögen bei 15.8° zu $\alpha_{[D]} = -25^0\ 43'$ für $p = 7$ (als wasserfreies Hydrobromid) für wässrige Lösung ermittelt wurde. Ein Präparat von den gleichen Eigenschaften isolirte ich aus einem Salze, welches von E. Merck als Hyoscinum hydrobromicum-Ladenburg in den Handel gebracht wurde. Die beobachtete Drehung des Scopol-

aminhydrobromids steht in Einklang mit den späteren Beobachtungen von O. Hesse, welcher für $p = 4$ (als wasserhaltiges Salz) bei 15° $\alpha_{[D]} = -22.5^0$ ermittelte.

Erst im Laufe des Jahres 1894 wurde ich durch die Untersuchungen von Hrn. W. Luboldt (Inaugural-Dissertation, Marburg v. 4. III. 1895), welche derselbe auf meine Veranlassung mit einem schön krystallisirten, den Werkstätten der Firma Gehe & Co. in Dresden entstammenden Scopolaminhydrobromid ausführte, darauf aufmerksam, dass sich im Handel auch schwächer drehende Scopolaminsalze befinden. Hr. Luboldt ermittelte bei 15° für $p = 6.12$ (wasserfreies Salz) $\alpha_{[D]} = -14^0\,58'$. Für das freie, gut krystallisirte Scopolamin, welches durch Kaliumcarbonat aus letzterem Scopolaminhydrobromid isolirt worden war, fand Hr. Luboldt in wässriger Lösung nur $\alpha_{[D]} = -4^0\,30'$, in alkoholischer Lösung sogar nur $\alpha_{[D]} = -1^0\,37'$.

Aus diesen Beobachtungen ging unzweifelhaft hervor, dass das Drehungsvermögen des Scopolamins unter dem Einflusse des Kaliumcarbonats eine wesentliche Abschwächung erfährt. Trotzdem zeigte dieses schwach drehende Scopolamin in der Zusammensetzung: $C_{17}H_{21}NO_3 + H_2O$ keine, und in dem Schmelzpunkte: 56°, nur eine geringe Verschiedenheit von dem normalen Scopolamin (59°). Auch das daraus dargestellte Hydrobromid unterschied sich in dem Aeusseren und in der Zusammensetzung nicht von dem normal drehenden.

Ich bezog hierauf von E. Merck ein weiteres Quantum von Scopolaminum hydrobromicum, welches in dem Aeusseren und in der Zusammensetzung sich nicht von den Präparaten früherer Jahre unterschied. Bei der Bestimmung des Drehungsvermögens, welche Hr. A. Partheil die Güte hatte, auszuführen, ergab sich jedoch für $p = 6.2754$ (wasserfrei) und $t = 19.6^0$, $\alpha_{[D]} = -17.9^0$, und nach Verdünnung der Lösung 1 : 1 nur $\alpha_{[D]} = -16.7^0$. Ein im vorigen Jahre von Gehe & Co. gekauftes Scopolaminum hydrobromicum ergab sogar $p = 6.3043$ (wasserfrei) und $t = 19.8^0$ nur $\alpha_{[D]} = -6.62^0$ und nach der Verdünnung der Lösung 1 : 1 nur $\alpha_{[D]} = -6.49^0$.

Da auch letzteres Präparat nach dem Umkrystallisiren aus Wasser sich in der Form durchaus nicht von dem von mir selbst dargestellten stark drehenden Scopolaminhydrobromid unterschied, so bat ich Hrn. Professor Dr. Busz in Marburg um eine genaue krystallographische Untersuchung beider Salze. Hr. Prof. Busz hatte die Güte, mir alsbald mitzutheilen, dass krystallographische Unterschiede bei beiden Scopolaminhydrobromiden nicht obwalten. Die Details dieser krystallographischen Messungen werden an anderer Stelle ausführlich mitgetheilt.

Auch in den aus jenen Hydrobromiden dargestellten charakteristischen Golddoppelsalzen, sowie in den durch Einwirkung von Barytwasser erzielten Spaltungsproducten: Scopolin und Atropasäure, konnten Verschiedenheiten bisher nicht constatirt werden. Beide Scopoline waren optisch inactiv; sie schmolzen bei 109—110° und siedeten bei 241—243° C (uncorrig.).

O. Hesse hat die Beobachtung gemacht, dass das Drehungsvermögen des Scopolamins durch wenig Natronlauge sehr vermindert wird (Ann. d. Chem. 271, 111). Ferner war es mir gelungen, durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf wässrige, stark linksdrehende ($\alpha_{[D]} = -25^0\ 43'$) Scopolaminhydrobromidlösung ein nahezu optisch inactives Scopolamin zu gewinnen, dessen leicht lösliches Hydrobromid gewöhnlich wasserfrei krystallisirt (Arch. d. Pharm. 1894). Diese Beobachtungen, im Verein mit den für die Ueberführung des Hyoscyamins in Atropin bekannten Thatsachen, schienen eine einfache Erklärung zu liefern für das schwankende Drehungsvermögen der Handels-Scopolamine. In der That gelang es, aus ein und derselben Scopoliawurzel, je nach den Bedingungen der Darstellung, ein normal drehendes und ein schwach drehendes Scopolaminhydrobromid zu isoliren. Ersteres resultirte, wenn die auszuschüttelnden Auszüge mit Natriumbicarbonat oder Ammoniak alkalisirt wurden, letzteres dagegen, wenn zu dem gleichen Zwecke starke Basen, wie concentrirte Potaschelösung, Natronlauge etc. Verwendung fanden, oder wenn von Haus aus nach der sogenannten Kalkmethode gearbeitet wurde. Die Abschwächung des Drehungsvermögens dieses und vermuthlich auch des käuflichen Scopolaminhydrobromids dürfte nach diesen Beobachtungen nur durch einen Gehalt desselben an dem von Hesse beobachteten (jetzt allerdings wieder in Abrede gestellten) und von mir näher beschriebenen inactiven Scopolamin bedingt werden, einer Base, die jedoch in der von mir verarbeiteten Scopoliawurzel nicht präexistirte, sondern unter Umständen (s. oben) erst bei der Darstellung des Scopolamins gebildet wurde.

Das gelegentliche Auftreten von kleineren oder grösseren Mengen von optisch inactivem Scopolamin in den käuflichen Scopolaminhydrobromiden ist praktisch ohne jede Bedeutung. Hr. Prof. Dr. Uhthoff, Director der hiesigen Universitäts-Augenklinik, hatte im Verein mit Hrn. Privatdocent Dr. Axenfeld die Güte, vergleichende Untersuchungen mit dem von mir selbst dargestellten, stark drehenden Scopolaminhydrobromid: $\alpha_{[D]} = -25^0 43'$ und dem schwach drehenden käuflichen Scopolaminhydrobromid: $\alpha_{[D]} = -6.62^0$, auszuführen. Hierbei hat sich das praktisch wichtige Resultat ergeben, dass in der Wirkung beider Salze keinerlei Verschiedenheit zu constatiren war.

Nach O. Hesse soll die schwächere Drehung des käuflichen Scopolaminhydrobromids durch einen Gehalt einer neuen, ebenfalls

optisch activen Base, des Atroscins, bedingt werden. Die Beschreibung, welche jetzt O. Hesse von diesem »Atroscin« giebt, weist nach meinem Dafürhalten jedoch eher auf eine Identität desselben mit meinem *i*-Scopolamin, als auf eine Verschiedenheit jener beiden Basen von einander hin. A. Partheil ermittelte für das Hydrobromid des *i*-Scopolamins im Laurent'schen Halbschattenapparat seiner Zeit die ganz verschwindende Drehung von $\alpha_{[D]} = +0.44'$. Ich selbst konnte überhaupt keine Ablenkung wahrnehmen. Bei der Aehnlichkeit, welche das »Atroscin« mit dem *i*-Scopolamin zeigt, hätte man erwarten sollen, dass O. Hesse sich nach meiner Angabe erst *i*-Scopolamin dargestellt und dieses dann mit dem »Atroscin« genau verglichen hätte, ehe er letzteres für eine neue Base ansprach. Da O. Hesse dies nicht für nöthig erachtet hat, so werde ich versuchen, das »Atroscin« nach den darüber jetzt vorliegenden, allerdings sehr dehnbaren Angaben aus käuflichem, schwach drehendem Scopolaminhydrobromid zu isoliren, um es alsdann mit meinem *i*-Scopolamin zu vergleichen. Es wird sich ja dann wohl herausstellen, ob es ein »Atroscin« giebt oder nicht.

Da ich auch bei der Darstellung des *i*-Scopolamins, wie bei allen meinen Versuchen, von dem reinen, normal drehenden Scopolaminhydrobromid: $\alpha_{[D]} = -25^{0}43'$, ausgegangen bin, einem Präparate, welches auch nach Hesse kein »Atroscin« enthält, so ist mir die Vermuthung Hesse's, mein *i*-Scopolaminhydrobromid sei nichts anderes als ungenügend gereinigtes Atroscinhydrobromid, ganz unverständlich.

Die unqualificirbare, jeder wissenschaftlichen Kritik spottende Verdächtigung, welche Hr. Hesse in der Schlussbemerkung seiner Abhandlung, bezüglich der auf meine Veranlassung (?) von Seiten der Pharmakopöe-Commission vorgenommenen Aenderung des Namens Hyoscinum hydrobromicum (nach Ladenburg $C_{17}H_{23}NO_3$, $HBr + 3^1/_2 H_2O$) in Scopolaminum hydrobromicum (nach E. Schmidt $C_{17}H_{21}NO_4$, $HBr + 3H_2O$) ausspricht, ist eine so unwürdige, dass dieselbe einer Entgegnung nicht bedarf. Nach wie vor liegt auch heute keine Veranlassung vor, den Namen Scopolamin für die Base $C_{17}H_{21}NO_4$ aus der Literatur zu streichen und durch die Bezeichnung Hyoscin, worunter man trotz der Polemik Hesse's noch immer ein Isomeres des Atropins und Hyoscyamins der Formel $C_{17}H_{23}NO_3$ versteht, zu ersetzen. Gerade der Umstand, dass jetzt im Handel schwach drehende Salze der Formel $C_{17}H_{21}NO_4$, $HBr + H_2O$ vorkommen, macht die Beibehaltung der Bezeichnung Scopolamin für die normal drehende Base $C_{17}H_{21}NO_4$, deren Hydrobromid ein Drehungsvermögen von $\alpha_{[D]} = -25^{0}43'$ besitzt, besonders nothwendig.

Marburg, den 18. Juli 1896.

368. G. v. Georgievics: Erwiderung.

(Eingegangen am 24. Juli.)

In dem kürzlich erschienenen Juniheft dieser Berichte S. 1541 theilt Hr. H. Weil mit, dass die Resultate einiger von ihm angestellten, unvollendet gebliebenen Versuche mit meinen Angaben über die Darstellung und Zusammensetzung der gefärbten Rosanilinbasen[1]) nicht übereinstimmen.

Es gelang ihm nicht, beim Versetzen von Fuchsinlösungen mit Natronlauge einen gefärbten Niederschlag zu erhalten; nur bei nicht zu stark verdünnten Lösungen erhielt Hr. Weil einen rothen Niederschlag, der aber, im Gegensatz zu meiner Angabe, stets chlorhaltig war.

Zur Aufklärung der Sachlage sei es mir daher gestattet, mit einigen Worten auf meine citirte Arbeit zurückzukommen.

Die Fällung von Fuchsinlösungen mit Alkalilauge ist immer eine sehr unvollständige; die Rosanilinammoniumbase geht in den Niederschlag, während der übrige in Lösung verbliebene Theil des Rosanilins in die Carbinolbase umgewandelt wird. Versetzt man daher verdünnte Fuchsinlösungen mit Alkalilauge, so entsteht überhaupt nur die Carbinolbase, wobei die Lösungen, bei Anwendung von viel Alkali, entfärbt werden. Daraus folgt, dass man zum Zwecke der Darstellung der Rosanilinammoniumbase nur concentrirte (kalte) Fuchsinlösungen verwenden darf.

Dass man übrigens bei der Darstellung der Rosanilinammoniumbase auf Schwierigkeiten stösst, habe ich in meiner diesbezüglichen Publication (l. c. S. 5) genügend stark betont und aus diesem Grunde auch die hierbei einzuhaltende Arbeitsweise (für das *p*-Rosanilin) ganz genau beschrieben.

Weiter fand Hr. Weil, dass der durch Fällen einer Fuchsinlösung mit Alkali entstehende rothe Niederschlag stets Chlor enthält. Thatsache ist, dass die gefärbte Rosanilinbase bei der Fällung stets einen Theil des bei der Reaction entstehenden Chlornatriums mit sich reisst und hartnäckig festhält.

Es ist dies nicht auffallend, denn die sogenannten basischen Farbstoffe besitzen alle eine starke mechanische Affinität; auch zeigt die Rosanilinammoniumbase die Neigung zur Bildung colloïdaler Lösungen, und es ist bekannt, dass solche Substanzen ein sehr grosses Absorptionsvermögen besitzen.

Hr. Weil legt nun aber dem Chlorgehalt der gefällten Rosanilinammoniumbase eine besondere Bedeutung bei, was nur so zu verstehen ist, dass er an die Möglichkeit der Bildung eines unlöslichen basischen

[1]) Monatsh. f. Chem. 17, 4—12.

Chlorids der Rosanilinbase bei der Fällung von Fuchsinlösunge durch Alkali gedacht hat.

Dieser Fall ist nun a priori sehr unwahrscheinlich; denn ersten wird die in Rede stehende Fällung durch mehr Natronlauge erzeugt als zur vollständigen Bindung der im Fuchsin enthaltenen Salzsäur nothwendig ist; ferner wird ihre Farbe beim Behandeln mit ver dünnter Natronlauge (in der Kälte) nicht verändert, was doch de Fall sein müsste, wenn diese durch die Gegenwart eines salzsaurei Salzes bedingt wäre.

Es musste aber trotzdem auf diese Eventualität Rücksicht ge nommen werden und habe ich dies seinerzeit auch gethan; es wurde ein Theil des Niederschlages einer besonderen Reinigung[1]) unterworfen und dann 1 g der Substanz durch Glühen mit Kalk etc. auf Chlor geprüft. Die schliesslich erhaltene, vollkommen farblose und klare Lösung zeigte auf Zusatz von Silbernitrat nicht die geringste Trübung.

Ich halte diesen Versuch für entscheidend, umsomehr als die gewählte Methode dem directen Nachweis des Chlors in der gefärbten Lösung (wie es Hr. Weil gethan hat) entschieden vorzuziehen ist und die von mir angewandte Substanzmenge genügend gross war, um auch Spuren von Chlor nachweisen zu können.

Dass der geringe Chlorgehalt der gefärbten Rosanilinbase thatsächlich nur auf eine Verunreinigung (durch Chlornatrium) zurückzuführen ist, folgt endlich auch daraus, dass ein durch Ausschütteln mit Aether gewonnenes Präparat dieser Substanz vollkommen chlorfrei ist, wie ich mich noch nachträglich überzeugen konnte.

Bielitz, im Juli 1896.

---

[1]) Die frisch gefällte Rosanilinammoniumbase wird zunächst so lange mit Wasser gewaschen, bis dieses anfängt den Niederschlag zu lösen, dann wird derselbe gut getrocknet, fein gerieben und mehrmals mit heissem Wasser behandelt; er wird nochmals getrocknet und wieder mit heissem Wasser gewaschen. Die Rosanilinammoniumbase geht hierbei in die Imidoxydbase über.

369. R. Gnehm und L. Benda: Ueber die Einwirkung von Diazokörpern auf Tartrazin.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 25. Juli.)

Durch Einwirkung von Diazokörpern auf den unter dem Namen »Tartrazin« bekannten Farbstoff erhielt M. Böniger[1]) Umwandlungsproducte, von denen sich einige durch grosse Echtheit der mit ihnen erzeugten Färbungen auszeichnen.

Im Einverständniss mit dem Entdecker haben wir in Aussicht genommen, diese Reaction einem eingehenden Studium zu unterziehen.

Kommen Lösungen von Diazo- oder Tetrazoverbindungen mit alkalischen Tartrazinlösungen zusammen, so findet unter Stickstoffentwicklung ein Farbenumschlag statt, während in saurer Lösung unter sonst gleichen Umständen eine Reaction nicht einzutreten scheint.

Einige orientirende Versuche lehrten, dass unter den verschiedenen in Betracht gezogenen Substanzen sich Nitro-Diazoverbindungen für unsere Zwecke am besten eignen — wesentlich aus den gleichen Gründen, welche auch in anderen Fällen, z. B. bei den Arbeiten von C. Schraube und M. Fritsch[2]) (über die Wanderung der Diazogruppe) für die Wahl von nitrirten, bezw. mehrfach chlorirten Basen der Benzolreihe bestimmend waren.

Wir beschränkten uns zunächst auf die Anwendung von *p*-Nitranilin, das wir unter den nachstehend näher beschriebenen Bedingungen zur Reaction brachten:

Zu einer bei circa 5° gehaltenen Lösung von 36 g Tartrazin (circa 75 procentig) in 175 g Wasser und 13.2 ccm Natronlauge von 1.31 specifischem Gewicht wurde die aus 7 g *p*-Nitranilin bereitete salzsaure Diazolösung hinzugegeben (zum Diazotiren wurden 3.5 g reines $NaNO_2$ und 3 Mol. HCl. angewendet). Es trat lebhaftes Schäumen ein. Nach etwa zwei Stunden wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert, der gebildete Niederschlag abgenutscht und getrocknet.

Der hierbei entstandene rothbraune Körper ist in heissem Wasser mit orangegelber Farbe löslich und fällt beim Erkalten in gelben Nädelchen aus. Durch öfteres Umkrystallisiren lässt er sich rein gewinnen. Beim Erhitzen färbt sich der neue Körper dunkler, schmilzt aber bei 260° noch nicht; auf Platinblech erhitzt, verkohlt er unter starker Aufblähung (Pharaoschlange). Sodalösung färbt die wässrige Lösung schön roth. Werden einige Körnchen mit concentrirter Natronlauge übergossen, so färben sie sich rothbraun bis violet, ohne dass

[1]) Privatmittheilung. [2]) Diese Berichte 29, 287.

in der Kälte etwas in Lösung geht; beim Erwärmen wird ganz wenig mit schwach violetter Farbe aufgenommen; verdünnt man jetzt mit Wasser, so tritt die prachtvoll rothe Farbe auf, welche mit Sodalösung direct entsteht. Wolle färbt sich in saurem Bade schön orange; die Färbungen sind sehr lichtecht.

Die bei der Bildung des neuen Farbstoffs stattfindende Reaction scheint im Sinne folgender Gleichung zu verlaufen:

$$\begin{matrix}\mathrm{HOOC}\,.\,\dot{\mathrm{C}}:\mathrm{N}\,.\,\mathrm{NHC_6H_4SO_3Na}\\ \mathrm{HOOC}\,.\,\dot{\mathrm{C}}:\mathrm{N}\,.\,\mathrm{NHC_6H_4SO_3Na}\end{matrix} + \mathrm{C_6H_4}\!<\!\begin{matrix}(\mathrm{N_2HO})\\ \mathrm{NO_2}\end{matrix}$$

$$= \begin{matrix}\mathrm{HOOC}\,.\,\dot{\mathrm{C}}:\mathrm{N}\,.\,\mathrm{NHC_6H_4SO_3Na}\\ \mathrm{HOOC}\,.\,\dot{\mathrm{C}}:\mathrm{N}\,.\,\mathrm{NHC_6H_4NO_2}\end{matrix} + \mathrm{C_6H_4}\!<\!\begin{matrix}(\mathrm{N_2HO})\\ \mathrm{SO_3Na}\end{matrix}.$$

Im Moment des Entstehens zersetzt sich die abgespaltene *p*-Diazobenzolsulfosäure unter Stickstoffentwicklung.

Für die Richtigkeit dieser Auffassung sprechen u. a. die analytischen Resultate und die Thatsache, dass wir den gleichen Körper auch durch directe Vereinigung von

1 Mol. Dioxyweinsäure,
1 » *p*-Nitrophenylhydrazin,
1 » *p*-Phenylhydrazinsulfosäure

erhalten konnten.

Um einen Anhaltspunkt für die mit der Zersetzung des Tartrazins verbundene Stickstoffentwicklung zu gewinnen, wurden einige gasometrische Versuche angestellt. Dabei war zu berücksichtigen, dass, wie alle bisherigen Beobachtungen zeigten, stets gewisse Mengen von unverändertem *p*-Nitrodiazobenzol im Reactionsgemisch verbleiben, ein Beweis, dass der Process nicht glatt verläuft. So lange die Flüssigkeit alkalisch war, konnte nur der bei der Abspaltung der Phenylhydrazinsulfosäuregruppe frei werdende Stickstoff in Frage kommen; erst nach erfolgtem Ansäuern und Erhitzen entwich Stickstoff aus dem intact gebliebenen *p*-Nitrodiazobenzol.

Es wurde demnach gemessen:

a) der Stickstoff, welcher aus der alkalischen Flüssigkeit in der Kälte entwich (1. Phase),

b) der Stickstoff, welcher, wenn bei a) keine Zunahme an Stickstoff mehr statthatte, nach nunmehr erfolgtem Ansäuern und Erwärmen sich entwickelte (2. Phase).

Die Versuche wurden im Lunge'schen Nitrometer vorgenommen und ergaben folgende Resultate:

	1. Phase g N	2. Phase g N	Total g N	Theorie für 2 N g N
a)	0.0433	0.0180	0.0613	
b)	0.0530	0.0110	0.0640	0.059
c)	0.0509	0.007	0.058	

Aus diesen Zahlen, die allerdings kaum mehr als die Bedeutung von Annäherungswerthen besitzen, geht hervor, dass im Maximum (Summe beider Phasen) zwei Atome Stickstoff frei werden, wovon wechselnde Mengen (stets aber der grössere Theil) von der ersten Phase des Processes: Zersetzung der sich abspaltenden *p*-Diazobenzolsulfosäure, herrühren.

Analysen des Farbstoffes (aus *p*-Nitrodiazob. + Tartrazin):

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Theorie für $C_{16}H_{12}N_5O_9NaS$
S	6.47	6.39	—	—	—	—	6.76 pCt.
Na	—	—	4.85	4.95	—	—	4.86 »
N	—	—	—	—	14.95	15.04	15.22 »

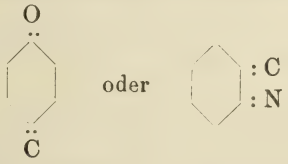
Wir sind im Weiteren bemüht, die beim Zerfall der *p*-Diazobenzolsulfosäure auftretenden Zersetzungsproducte noch näher zu charakterisiren und gedenken einige andere »Tartrazine« und andere »Diazoverbindungen« in den Kreis unserer Untersuchungen zu ziehen.

---

370. O. Hinsberg und A. Himmelschein: Ueber Benzolsulfinsäure als Reagens.

(Eingegangen am 29. Juli.)

Wie Hinsberg[1]) vor einiger Zeit nachgewiesen hat, verbindet sich die Benzolsulfinsäure mit den Chinonen resp. Chinonimiden der Benzol- und Naphtalinreihe zu Abkömmlingen des Diphenyl- resp. Phenylnaphtylsulfons. Bedingung für den Eintritt der Reaction ist das Vorhandensein eines nichtsubstituirten Wasserstoffatoms in Ortho- oder Parastellung zu einer der C:O- resp. C:N-Gruppen; ferner das Nichtvorhandensein von Hydroxyl- oder Amidogruppen im Kerne des Chinons. Versuche darüber, ob andere chinonähnliche Verbindungen, z. B. solche, welche die Gruppen



u. s. w.

enthalten, mit Benzolsulfinsäure reagiren, sind bisher nicht angestellt worden.

Trotzdem der Umfang, in welchem die Sulfinsäureprobe eintritt hiernach noch nicht genau bekannt ist, haben wir es heute schon für erlaubt gehalten, dieselbe bei einigen Verbindungen anzuwenden, deren

[1]) Diese Berichte 27, 3259; 28, 1315.

chinoïde Structur zweifelhaft ist, da sich immerhin aus dem Gelingen der Probe auch jetzt schon eine recht beträchtliche Wahrscheinlichkeit für den Chinoncharakter der betreffenden Verbindung ergiebt.

Den ersten der weiter unten eingehender beschriebenen Versuche stellten wir in Fortsetzung einer früheren Versuchsreihe über das Chinoxalophenazin an[1]). Dieses complicirte Azinderivat reagirt mit Benzolsulfinsäure schon in der Kälte unter Herstellung des entsprechenden Sulfons; der Gedanke lag daher nahe, die Reaction bei anderen Azinen und vor Allem mit der Grundsubstanz der Azinreihe, dem Phenazin, zu wiederholen.

Der Versuch fiel positiv aus; wir betrachten die Bildung des Phenazylphenylsulfons aus Benzolsulfinsäure und Phenazin als eine Stütze für die chinoïde Formel der letzteren Verbindung.

Die zweite der Sulfinsäureprobe unterworfene Substanz ist das durch die Einwirkung von Säuren entstehende Condensationsproduct des *p*-Aminobenzylalkohols[2]). Fasst man den Aminobenzylalkohol als die Muttersubstanz der Rosaniline auf, so wird jenes in saurer Lösung entstehende Condensationsproduct, welches intensiv gelb gefärbte Salze liefert, der Säureform des Rosanilins entsprechen, d. h. es wird unter Zugrundelegung der Nietzki'schen Rosanilinformel als ein Chinoïd:

zu formuliren sein[3]). Ein solches Chinoïd sollte aber mit Benzolsulfinsäure aller Wahrscheinlichkeit nach unter Bildung eines Sulfons von der Formel $C_6H_3\begin{cases}CH_3\\NH_2\\SO_2C_6H_5\end{cases}$ reagiren.

Der Versuch hat ergeben, dass die Reaction thatsächlich in diesem Sinne verläuft, und dass demnach die Ueberlegungen, welche die Anstellung des Versuches veranlasst haben, berechtigt sind.

Phenazylphenylsulfon, $C_6H_5SO_2 . C_6H_3\begin{cases}N\\\\N\end{cases}C_6H_4$.

Phenazin wird in heissem Alkohol aufgelöst und mit überschüssiger verdünnter Salzsäure versetzt. Zu der abgekühlten Lösung setzt man etwa die halbe äquivalente Menge Benzolsulfinsäure und

[1]) Diese Berichte **29**, 785.

[2]) Otto und G. Fischer, diese Berichte **28**, 881.

[3]) Wir folgen hier ungefähr dem Gedankengang von Otto und G. Fischer (diese Berichte **24**, 723).

erwärmt zur Einleitung der Reaction auf etwa 30—40°. Die Flüssigkeit färbt sich alsbald intensiv grün; gleichzeitig macht sich die reichliche Abscheidung eines krystallinischen Niederschlages bemerkbar. Nach Verlauf von ca. 10 Minuten wird kurz bis zum Sieden des Alkohols erhitzt, hierauf wird abgekühlt, filtrirt und mit verdünntem Alkohol ausgewaschen.

Wir untersuchten zunächst das Filtrat. Dasselbe verdankt seine grüne Färbung dem in Lösung befindlichen grünen Doppelsalz,

$$C_6H_4N_2C_6H_4 \cdot HCl + C_6H_4N_2H_2C_6H_4 \cdot HCl;$$

ein Theil des Phenazins ist also lediglich in das Dihydroderivat übergeführt worden[1]).

Das auf dem Filter zurückbleibende Hauptproduct der Reaction, das Phenazylphenylsulfon, wird mehrfach aus Eisessig umkrystallisirt, und so in Form von hellgelben glänzenden Blättchen erhalten. Dieselben sind kaum löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, mässig löslich in Eisessig. Die Lösung in conc. Schwefelsäure ist gelbroth, diejenige in conc. Salzsäure rein gelb gefärbt; beide Lösungen enthalten offenbar die entsprechenden Salze des Sulfons; sie lassen auf Zusatz von viel Wasser das freie Sulfon in gelblichen Flocken fallen. Alkalien sind bei 100° ohne Einwirkung auf dasselbe. Durch Zinkstaub und Salzsäure in der Wärme wird es unter Grünfärbung und Bildung von Phenylmercaptan zersetzt. Schmelzpunkt 244° (uncorr.).

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{12}N_2SO_2$.

Procente:	C 67.5,	H 3.75,	N 10.0.
Gef. »	» 67.02,	» 4.05,	» 10.6.

Beim Umkrystallisiren des rohen Phenazylphenylsulfons aus heissem Eisessig bleibt stets ein geringer, in Eisessig, Alkohol u. s. w. kaum löslicher Rückstand vom ungefähren Schmp. 275°. Vielleicht liegt das Disulfon $C_{12}H_6N_2(SO_2C_6H_5)_2$ vor.

Der Vorgang bei der Bildung des Monosulfons wird sehr wahrscheinlich wie folgt zu formuliren sein:

1. $$C_6H_5SO_2H + C_6H_4\begin{matrix}\diagup N \\ \diagdown N\end{matrix}\!\!>C_6H_4 = C_6H_4\begin{matrix}\diagup NH \\ \diagdown NH\end{matrix}\!\!>C_6H_3 \cdot SO_2C_6H_5.$$

2. $$C_6H_4\begin{matrix}\diagup NH \\ \diagdown NH\end{matrix}\!\!>C_6H_3SO_2C_6H_5 + C_6H_4\begin{matrix}\diagup N \\ \diagdown N\end{matrix}\!\!>C_6H_4$$
$$= C_6H_4\begin{matrix}\diagup N \\ \diagdown N\end{matrix}\!\!>C_6H_3SO_2C_6H_5 + C_6H_4\begin{matrix}\diagup NH \\ \diagdown NH\end{matrix}\!\!>C_6H_4.$$

Das nach 2. sich bildende Dihydrophenazin ist, wie oben erwähnt, am Schlusse der Reaction in Form seines grünen Doppelsalzes vor-

[1]) Vergl. Claus, Ann. d. Chem. 168, 10.

handen. Vielleicht wird auch ein Theil des offenbar sehr leicht veränderlichen Dihydrosulfons durch den Sauerstoff der Luft in Phenazylphenylsulfon übergeführt.

Aminotolylphenylsulfon, $C_6H_3\begin{cases}CH_3\\SO_2C_6H_5\\NH_2\end{cases}$.

p-Aminobenzylalkohol wird mit verdünnter Salzsäure erwärmt, wobei eine intensiv gelb gefärbte Lösung entsteht, welche nach Otto und G. Fischer[1]) ein Condensationsproduct des Aminoalkohols, wie in der Einleitung erwähnt, wahrscheinlich die Verbindung $C_6H_4\begin{cases}NH\\CH_2\end{cases}$ enthält. Fügt man zu dieser gelben Lösung eine concentrirte wässrige Lösung von Benzolsulfinsäure, so trübt sich die Flüssigkeit alsbald, namentlich beim schwachen Erwärmen, und scheidet einen Brei von nahezu farblosen Krystallen ab. Dasselbe Resultat erhielten wir, als wir ein technisches Präparat von Anhydroaminobenzylalkohol[2]) mit heisser verdünnter Salzsäure auszogen und die salzsaure Lösung mit Benzolsulfinsäure versetzten.

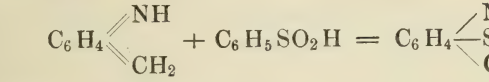
Das auf die eine oder andere Weise dargestellte Aminophenyltolylsulfon wird zur Reinigung mehrmals aus heissem Wasser umkrystallisirt und im Exsiccator getrocknet. Man erhält es so in gelb gefärbten Nädelchen vom Schmp. 176°. Die Verbindung ist mässig löslich in heissem Wasser, ziemlich schwer löslich in Alkohol und Eisessig. Die wässrige Lösung ist farblos und lässt beim Abkühlen farblose Nadeln fallen, welche erst beim Trocknen die charakteristische gelbe Färbung annehmen; offenbar entsteht beim Erwärmen mit Wasser eine Hydratform des Sulfons, welche bereits im Exsiccator ihr Wasser verliert. Dagegen ist die Auflösung des Sulfons in Eisessig gelb gefärbt.

Aminotolylphenylsulfon giebt mit concentrirter Salzsäure ein farbloses, durch Wasser leicht zerlegbares Chlorhydrat. Beim Behandeln mit Salzsäure und Natriumnitrit entsteht eine gleichfalls ungefärbte Diazoverbindung, die sich mit Naphtolnatrium zu einem gelbrothen Farbstoff vereinigt; hierdurch wird das Vorhandensein einer Aminogruppe nachgewiesen. Dieser Nachweis, sowie das sonstige Verhalten der Verbindung: Beständigkeit gegen Alkalien und Säuren, gelbe Färbung, farblose Salze, charakterisiren dieselbe genügend als ein

[1]) Diese Berichte 28, 881.

[2]) Wir sind der Firma Kalle & Co. in Biebrich für Ueberlassung mehrerer Präparate von Aminobenzylalkohol und dessen Anhydroproduct zu grossem Danke verpflichtet. Das technische Anhydroproduct enthält übrigens anscheinend mehrere Verbindungen, da ein Theil desselben in Salzsäure sehr schwer löslich ist.

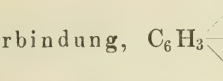
Aminosulfon. Ihre Entstehung denken wir uns, wie schon in der Einleitung erwähnt, wie folgt:



Analyse: Ber. für $C_{13}H_{13}NSO_2$.

Procente: C 63.15, H 5.26, S 12.95, N 5.66.

Gef. » » 62.52, » 5.59, » 13.11, » 5.97.

Acetylverbindung,  . Dieselbe entsteht beim Kochen des Aminosulfons mit Essigsäureanhydrid. Sie krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 201°. Sie ist schwer löslich in Wasser, mässig löslich in Alkohol und Eisessig.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{15}NSO_3$.

Procente: S 11.07.

Gef. » » 11.39.

Merkwürdigerweise reagiren die Rosanilinsalze nicht mehr glatt mit Benzolsulfinsäure, doch sind die Versuche in dieser Richtung, sowie in Bezug auf die weitere Verwendbarkeit der Benzolsulfinsäure als Reagens auf Chinoïde noch nicht abgeschlossen.

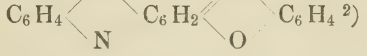
Genf. Universitätslaboratorium.

---

371. O. Hinsberg und A. Himmelschein: Ueber Oxy- und Aminoderivate des Diphenylsulfons.

(Eingegangen am 29. Juli.)

Bekanntlich entstehen bei der Oxydation der *o*- und *p*-Dioxy-, Diamino- und Aminooxybenzole in saurer Lösung z. B. mit Chromsäure oder Eisenchlorid complicirte intensiv roth bis braun gefärbte Verbindungen, deren Constitution z. Th. aufgeklärt ist. So verläuft die Oxydation des Orthophenylendiamins unter Bildung von Diaminophenazin[1]), diejenige des Orthoaminophenols unter Bildung von Triphendioxazin



und anderer Producte.

Eine einzige Verbindung der Gruppe macht in dieser Beziehung eine Ausnahme: Hydrochinon geht bei der Oxydation in saurer Lösung

[1]) vergl. O. Fischer u. O. Jonas, Diese Berichte 27, 2782.

[2]) Paul Seidel, Diese Berichte 23, 182; s. a. Diese Berichte 27, 2784.

ohne Verdopplung oder Verdreifachung des Moleküls in das einfach constituirte relativ schwach gefärbte Chinon über.

Die Frage, ob bei der Oxydation der übrigen Glieder der Reihe nicht primär ebenfalls die entsprechenden Chinone resp. Chinonimide entstehen, welche sich dann im weiteren Verlaufe der Reaction unter Bildung der intensiv gefärbten Endproducte verändern, ist wohl schon häufiger erörtert worden, ohne dass es gelungen wäre, experimentelles Material zu ihrer Lösung beizubringen[1]).

Wir haben eine solche von folgender Ueberlegung ausgehend gesucht. Benzolsulfinsäure verbindet sich mit Chinonen und Chinonimiden in wässriger Lösung und bei gewöhnlicher Temperatur äusserst rasch zu Oxy- resp. Aminoderivaten von Sulfonen[2]). Ist im Augenblicke der Entstehung eines wenig beständigen Chinons (oder Chinonimids) Benzolsulfinsäure zugegen, so wird dieses in das entsprechende Sulfon umgewandelt und hiermit weiteren Umwandlungen entzogen werden. Die Anwendung auf den vorliegenden Fall ergiebt sich von selbst. Um zu prüfen ob das Diamino-, Dioxy- und Oxyaminobenzol der Ortho- und Parareihe bei der Oxydation zunächst in Chinoïde[3]) übergehen, hat man dieselbe bei Gegenwart von Benzolsulfinsäure vorzunehmen, die Entstehung eines Oxy- oder Aminosulfons weist darauf hin, dass das Chinoïd, wenn auch nur kurze Zeit, in der Oxydationsflüssigkeit vorhanden war.

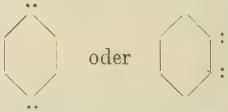
Diesem Gedankengange folgend, haben wir die Vertreter der mehrfach genannten Körperklasse, sowie einige nahestehende Abkömmlinge (Pyrogallol, *p*-Aminodimethylanilin) zunächst qualitativ bezüglich ihres Verhaltens gegen überschüssige Benzolsulfinsäure und Kaliumbichromat in wässriger Lösung geprüft. Wir erhielten dabei stets anstatt der dunkel gefärbten Niederschläge, welche Kaliumbichromat allein erzeugt, farblose bis gelbe Fällungen. Die nähere Prüfung einiger derselben hat ergeben, dass in der That die erwarteten Oxy-

---

[1]) Ausgenommen beim *p*-Phenylendiamin, welches nach R. Nietzki (Chem. d. organ. Farbst. II. Aufl. 162) bei der Indaminreaction zunächst in Chinondiimid übergeht. Nietzki bringt einen Beweis für diese Auffassung.

[2]) Hinsberg, Diese Berichte **27**, 3259; **28**, 1315.

[3]) Unter einem Chinoïd verstehen wir eine Verbindung, welche die Atomgruppirung des *o*- oder *p*-Chinons



enthält. Die doppelten Bindungen können dabei ausser durch Sauerstoff und Stickstoff, auch durch Kohlenstoff, Schwefel u. a. mehrwerthige Elemente gesättigt sein; an Stelle des Benzolringes können andere 6-gliedrige Ringe treten.

und Aminoderivate des Diphenylsulfons vorliegen. Die oben erwähnte Frage ist demnach dahin zu beantworten, dass die Oxydation in saurer Lösung nicht nur beim *p*-Dioxybenzol, sondern auch bei den übrigen Gliedern der Gruppe zu den entsprechenden (leicht veränderlichen) Chinonen resp. Chinonimiden führt.

p-Dioxydiphenylsulfon.

1 Mol. Gew. Hydrochinon wird gemeinsam mit etwa 2 Mol. Benzolsulfinsäure in Wasser aufgelöst. Die Lösung wird so lange mit Kaliumbichromatlösung versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Der Letztere wird, nachdem er gut ausgewaschen worden ist, aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt. Er erwies sich in allen Eigenschaften als identisch mit dem früher beschriebenen, durch Einwirkung von Benzolsulfinsäure auf Chinon hergestellten *p*-Dioxydiphenylsulfon[1]).

o-Dioxydiphenylsulfon, $C_6H_5 . SO_2 . C_6H_3(OH)_2$.

Brenzcatechin wird in derselben Weise wie eben beim Hydrochinon angegeben gleichzeitig mit dem 2—3fachen der äquivalenten Menge Benzolsulfinsäure[2]) in kaltem Wasser aufgelöst und hierauf allmählich unter Umschwenken mit einer mässig concentrirten wässrigen Kaliumbichromatlösung versetzt, die Reaction ist beendet, wenn der alsbald ausfallende hellgrün gefärbte Niederschlag auf weiteren Zusatz von Bichromat nicht mehr zunimmt. Derselbe besteht aus einer Chromverbindung des *o*-Dioxydiphenylsulfons, welche beim Erwärmen mit verd. Essigsäure unter Bildung von Chromacetat zerlegt wird, hierbei geht auch das freie Dioxysulfon in Lösung und scheidet sich beim Erkalten der Lösung krystallinisch ab. Es wurde zur vollständigen Reinigung mehrmals aus Wasser umkrystallisirt und dann im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Die so präparirte Verbindung enthält Krystallwasser, welches beim Erhitzen im Schmelzröhrchen gegen 117° entweicht, indem gleichzeitig Schmelzen der Substanzprobe eintritt. Der Schmelzpunkt der kurze Zeit bei 100° getrockneten Verbindung liegt bei 143—145°, derjenige der vorher schon einmal an der Luft geschmolzenen und daher vollständig entwässerten Substanz bei 164°.

o-Dioxydiphenylsulfon ist leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Eisessig. Die Alkalisalze sind in wässriger Lösung stark gelb gefärbt. Die wässrige Lösung des Sulfons giebt mit wenig

[1]) Diese Berichte **27**, 3259.

[2]) Wir wendeten stets einen Ueberschuss von Benzolsulfinsäure an, da dieselbe zum Theil vom Bichromat zu Benzolsulfonsäure oxydirt und somit der eigentlichen Reaction, der Diphenylsulfonbildung, entzogen wird.

Eisenchlorid eine blaugrüne Färbung, welche durch Soda in Roth übergeht. Mit Eisen oder Chrom gebeizte Stoffe werden, wenn auch nicht sehr stark, angefärbt. Zur Analyse wurde die Substanz erst bei 100°, dann bei 120° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{10}NSO_4$.
Ber. Proc.: C 57.6, H 4.0.
Gef. » » 57.36, » 4.22.

Der Uebergang des Pyrokatechins in Dioxydiphenylsulfon lässt sich wesentlich auf zwei Arten erklären. Erstens durch die Annahme einer Wegoxydation des sauren Wasserstoffatoms der Benzolsulfinsäure, sowie eines Kernwasserstoffatoms des Brenzcatechins, mit darauf folgendem Zusammentritt der beiden Radicale $C_6H_5SO_2$ und $C_6H_3(OH)_2$. Dieser Vorgang ist aber wenig wahrscheinlich, da die Oxydation des Brenzcatechins jedenfalls bei den zwei leicht veränderlichen Hydroxylwasserstoffen beginnt und nicht bei einem Kernwasserstoffatom. Dagegen ist die zweite von uns bevorzugte Annahme, welche sich wie folgt formuliren lässt:

$$C_6H_4(OH)_2(o) + O = C_6H_4O_2$$

$$C_6H_4O_2(o) + C_6H_5SO_2H = C_6H_5SO_2 . C_6H_3(OH)_2(o)$$

unseres Erachtens einwurfsfrei. Aehnliche Ueberlegungen lassen sich selbstredend zu Gunsten einer analogen Auffassung der Sulfonbildung aus *p*-Phenylendiamin, *o*-Aminophenol etc. anstellen.

Wir bemerken noch, dass unsere Versuche das Benzolorthochinon zu isoliren, bisher nicht zum Ziele geführt haben, da dasselbe äusserst zu Condensationen und Polymerisationen geneigt ist. Beim Behandeln von Resorcin mit Benzolsulfinsäure und Bichromat tritt keine Sulfonbildung ein.

Trioxydiphenylsulfon, $C_6H_2\begin{cases}SO_2C_6H_5\\(OH)_3\ (1.2.3.)\end{cases}$.

5 g Pyrogallol werden zusammen mit 15 g Benzolsulfinsäure in ca. 200 ccm Wasser aufgelöst; die Lösung wird so lange mit einer concentrirten Kaliumbichromatlösung versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Nach $^1/_2$stündigem Stehen wird derselbe von den dunkel gefärbten Mutterlaugen abfiltrirt, gut ausgewaschen und in möglichst wenig heissem Wasser unter Zusatz von wenig verdünnter Salzäure und etwas schwefliger Säure aufgelöst. Die filtrirte Lösung hat nach etwa 24 Stunden den grössten Theil des vorhandenen Trioxysulfons in bräunlichen Krystallen abgeschieden[1]; zur weiteren Reinigung wird dasselbe mehrmals aus heissem Wasser umkrystallisirt. Man erhält es so in farblosen ziemlich grossen Tafeln vom Schmelz-

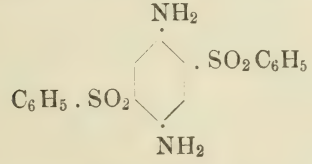
[1]) Die Ausbeuten nach diesem Verfahren sind gering.

punkt 188°. Trioxydiphenylsulfon ist leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol, wenig löslich in Aether; die wässrige Auflösung färbt sich mit Eisenchlorid intensiv blau; nachheriger Sodazusatz verändert die Färbung in Roth. Die Alkalisalze des Sulfons sind in Lösung stark gelb gefärbt. Mit Eisensalz gebeizte Stoffe werden von seiner Lösung blauschwarz angefärbt.

Wahrscheinlich verläuft der eben geschilderte Oxydationsprocess unter intermediärer Bildung des Oxyorthochinons. Analyse der bei 100° getrockneten Substanz:

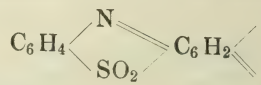
Analyse: Ber. für $C_{12}H_{10}NSO_5$.
Procente: C 54.13, H 3.76, N 12.03.
Gef. » » 54.42, » 4.11, » 11.94.

Diphenyldisulfon-*p*-phenylendiamin,



Uebergiesst man eine Auflösung von 1 g *p*-Phenylendiamin, 5 g Benzolsulfinsäure und ca. 2 g Eisessig in 100—200 ccm Wasser unter Eiskühlung und Umschütteln mit überschüssiger Bichromatlösung, so entsteht alsbald ein gelb gefärbter dichter und flockiger Niederschlag. Derselbe wird abfiltrirt und bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator getrocknet. Zur Reinigung löst man ihn in trocknem Chloroform auf, schüttelt die Lösung mit etwas Thierkohle und filtrirt. Das gewöhnlich braungelb gefärbte Filtrat wird so lange mit kleinen Mengen von Ligroïn versetzt, bis die Farbe der Lösung rein gelb geworden ist; ein Theil der ursprünglich in Lösung befindlichen Substanz wird hierbei in braunen Flocken abgeschieden. Man filtrirt diesen weniger reinen Theil ab und versetzt das Filtrat mit viel Ligroïn, wobei das Disulfon sich als gelber krystallinischer Niederschlag abscheidet. Die ganze Procedur wird nochmals wiederholt, falls der Ligroïnniederschlag noch nicht rein gelb sein sollte. So dargestellt besteht das Diphenyldisulfon-*p*-phenylendiamin aus intensiv gelben mikroskopischen Nädelchen, welche kaum löslich in Wasser, wenig löslich in Aether, leicht löslich in Alkohol und Eisessig sind. Es schmilzt unter vorherigem Erweichen bei etwa 115° zu einer dicken Flüssigkeit. Mit concentrirter Salzsäure und starker Schwefelsäure entstehen farblose Salze, deren Lösungen sich an der Luft durch Oxydation rasch violet färben. Führt man die Oxydation durch Erwärmen der essigsauren Auflösung des Sulfons mit Kaliumbichromat vollständig durch, so erhält man eine in freiem Zustand

roth gefärbte Base, welche violet gefärbte Salze liefert; vielleicht liegt eine den Atomcomplex



enthaltende Verbindung vor.

Beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid wird das Disulfon in eine farblose Acetylverbindung übergeführt.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{16}N_2S_2O_4$.

Procente: C 55.67, H 4.12, N 7.21, S 16.49.

Gef. » » 56.19, » 4.53, » 7.51, » 16.56.

Nach unserer Auffassung erfolgt die Bildung des Diaminodisulfons in zwei Phasen:

I. $C_6H_4(NH_2)_2 + O = C_6H_4(NH)_2 + H_2O$

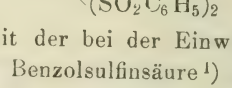
$$C_6H_4(NH)_2 + C_6H_5SO_2H = C_6H_3\begin{cases}SO_2C_6H_5\\(NH_2)_2\end{cases}$$

II. $C_6H_3\begin{cases}(NH_2)_2\\SO_2C_6H_5\end{cases} + O = C_6H_3\begin{cases}(NH)_2\\SO_2C_6H_5\end{cases}$

$$C_6H_3\begin{cases}(NH)_2\\SO_2C_6H_5\end{cases} + C_6H_5SO_2H = C_6H_2\,.\,(NH_2)_2(SO_2C_6H_5)_2$$

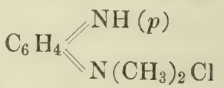
Diphenyldisulfondimethyl-*p*-phenylendiamin.

Oxydirt man *p*-Aminodimethylanilin gemeinschaftlich mit überschüssiger Benzolsulfinsäure durch Kaliumbichromat, so entsteht als Hauptproduct, wie vorauszusehen war, das Dimethylderivat des eben beschriebenen Disulfons, die Verbindung



Dieselbe ist identisch mit der bei der Einwirkung von Nitrosodimethylanilinchlorhydrat auf Benzolsulfinsäure[1]) sich bildenden Substanz.

Die Einwirkung der Benzolsulfinsäure auf das rothe Oxydationsproduct des Dimethyl-*p*-phenylendiamins, welches nach Nietzki[2]) in seinen Salzen die Structur eines Chinonimids,



besitzt, haben wir noch nicht studirt; sie müsste, wenn jene Auffassung von Nietzki richtig ist, zu dem Dimethyldiaminodiphenylsulfon führen.

---

[1]) Hinsberg, diese Berichte **27**, 3260.

[2]) Nietzki, Chemie d. org. Farbstoffe. II. Aufl. S. 162.

Diphenyldisulfon-*o*-aminophenol, $C_6H_2\begin{cases}NH_2\ (1)\\OH\ (2)\\(SO_2C_6H_5)_2\end{cases}$.

Orthoaminophenol lässt sich in derselben Weise wie *p*-Phenylendiamin in ein Diphenylsulfonderivat überführen; man verwendet zweckmässig 4 Mol.-Gew. Benzolsulfinsäure auf ein Mol.-Gew. Amidophenol. Der nach dem Zusatz von Kaliumbichromatlösung ausfallende hellbraune flockige Niederschlag wird nach dem Abfiltriren und Auswaschen zunächst in stark verdünnter Natronlauge aufgelöst und in dieser Lösung mit Thierkohle behandelt. Fällt man die alkalische Flüssigkeit nach dem Entfärben mit Essigsäure aus, so erhält man ein nur noch wenig gefärbtes aber aschehaltiges Product. Dasselbe lässt sich durch Auflösen in Eisessig, nochmaliges Behandeln mit Thierkohle und vorsichtiges Wiederausfällen mit Wasser leicht in reines Diphenyldisulfon-*o*-aminophenol umwandeln. Man erhält die Verbindung so als schwach gelblich gefärbte krystallinische Masse, welche, unter vorherigem Erweichen, bei ca. 115° zu einer dunklen Flüssigkeit schmilzt und welche wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Eisessig ist. Das Natronsalz des Disulfons ist in Wasser mit rein gelber Farbe löslich; durch Zusatz von überschüssiger starker Lauge wird es ausgefällt. Concentrirte Salzsäure führt in ein gelbbraunes schwer lösliches Chlorhydrat über, welches durch Wasser zerlegt wird. Die Auflösung des Disulfons in Essigsäure ist gleichfalls gelbbraun gefärbt.

Zur Analyse wurde die Verbindung im Exsiccator getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{15}NS_2O_5$.

Proc.: N 3.6, S 16.45.

Gef. » » 3.71, » 16.60.

Wir erwähnen zum Schluss, dass das bei den hier beschriebenen Versuchen verwendete Reagens, Benzolsulfinsäure-Bichromat, sich wahrscheinlich allgemein zum Nachweis derjenigen Verbindungen eignet, welche befähigt sind, bei der Oxydation in Chinoïde überzugehen.

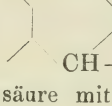
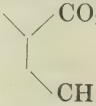
Genf. Universitäts-Laboratorium.

372. C. Liebermann: Zur Tautomerie der *o*-Aldehydsäuren. (II)

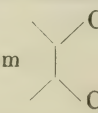
(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Meine gleichbetitelte frühere Untersuchung[1]) habe ich noch etwas weiter fortgesetzt, um zu sehen, ob die mehr beiläufigen Gruppen in den verschiedenen *o*-Phtalaldehydsäuren die Reaction der Letzteren gegen Basen mehr nach dem einen oder anderen Sinne ihrer tautomeren Formeln beeinflussen möchten.

Zur Einwirkung gelangten substituirte (Brom-, Nitro-) Opiansäuren, sowie Methylnoropiansäure; Hr. Glogauer (siehe d. folg. Abhdlg.) hat auf meine Veranlassung die *o*-Phtalaldehydsäure selbst noch etwas näher untersucht.

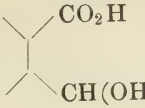
Brom- und Nitroopiansäure reagirten mit primären und secundären aromatischen Basen der Opiansäure ganz analog nach der Oxyphtalidform  ; nur schien bei den Verbindungen der Bromopiansäure mit primären Basen der Uebergang der Oxyphtalidform in das Natriumsalz der normalen Form  durch Einwirkung kalter Sodalösung schneller zu verlaufen, als bei der Opiansäure. Dies ist indessen unter gleichen Versuchsbedingungen nicht der Fall, und rührte davon her, dass statt des früheren kurzen Aufschüttelns und Stehenlassens mit Sodalösung jetzt fortlaufendes Schütteln im Maull'schen Schüttelapparate in Anwendung kam.

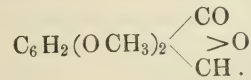
Hierbei hat es sich ganz allgemein herausgestellt, dass die Auflösung in Soda viel schneller, als früher angegeben, erfolgt. Mit 1 pCt. Sodalösung genügt meist ein 15 Minuten langes Schütteln, um die Auflösung wenigstens der grössten Hauptmenge nach zu vollenden.

Bald nach der Lösung beginnt durch den Sodaüberschuss auch schon der theilweise Zerfall in Base und Säure. Filtrirt man gleich nach erfolgter Lösung, so fällt auf Essigsäurezusatz zum Filtrat eine Säure aus, welche wohl der normalen Form  angehört, da sie sich in feuchtem Zustand fast augenblicklich in kalter 1procentiger Soda löst. Nach dem Trocknen, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, zeigt sie aber bald, schnell beim Trocknen auf höhere Temperatur, das frühere Verhalten.

---

[1]) Diese Berichte 29, 174.

Um zu erfahren, ob sich hierbei nicht vorübergehend die theoretisch nicht unwahrscheinliche Zwischenform  bilden möchte, wurde Opiansäure-β-naphtylamid



durch Lösen in kalter Soda und Fällen mit Essigsäure wie oben umgewandelt, und nach sorgfältigem Auswaschen, zuletzt mit Alkohol, unter Vermeidung jeder Temperaturerhöhung im Luftpumpenexsiccator bis zur Gewichtsconstanz getrocknet und analysirt. Es zeigte sich aber, dass auch so lediglich die frühere Anhydroverbindung $C_{20}H_{17}NO_4$, aus 1 Mol. Opiansäure + 1 Mol. Naphtylamin — 1 Mol. Wasser gebildet, erhalten wurde:

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{17}NO_4$.
Procente: C 71.64, H 5.07,
Gef. » » 71.54, » 5.32.

Die Verbindungen mit secundären Basen werden auch durch Schütteln mit Soda während sehr viel längerer Zeit meist nicht afficirt; allmählich tritt aber auch hier eine langsame Umwandlung ein, die aber mit der Tautomerie nichts zu thun hat, sondern lediglich in einer Spaltung der Verbindung durch überschüssige Soda in die Theilstücke, Base und Säure, besteht.

Recht verschieden von den andern Opiansäuren verhält sich die Methylnoropiansäure. Mit primären Basen (Anilin, *p*-Toluidin, den beiden Naphtylaminen) giebt sie beim Vermischen der kalten alkoholischen Lösungen sofort schwerlösliche, citronengelbe Niederschläge, welche zwar auch nach dem Schema: 1 Mol. Säure + 1 Mol. Base — 1 Mol. Wasser zusammengesetzt, aber selbst im trockenen Zustand in kalter, verdünnter Soda fast augenblicklich löslich sind. Bei überschüssiger Soda fällt aus dieser Lösung bald ein hellerer, gelblicher Niederschlag des in Soda schwer löslichen Natriumsalzes. In reinem Wasser ist letzteres wieder löslich und giebt auf Zusatz von Essigsäure das ursprüngliche Condensationsproduct. Man kann geneigt sein, diese Verbindungen der Methylnoropiansäure ihres Verhaltens gegen Soda wegen für die nach der normalen Form gebauten Verbindungen, $C_6H_2(OH)(OCH_3)<\begin{matrix}CO_2H\\CH:NR\end{matrix}$, zu halten. Bestimmt bewiesen ist das aber insofern ohne Weiteres nicht, als das in der Methylnoropiansäure vorhandene freie Phenolhydroxyl dieses Verhalten möglicherweise auch veranlassen könnte, obwohl mir Letzteres bei Anwendung des Carbonats nicht ganz wahrscheinlich erscheint.

Die Verbindungen der Methylnoropiansäure mit secundären Basen könnten hierüber Aufschluss geben, da auch sie, falls das Phenolhydroxyl der Grund der Löslichkeit wäre, sodalöslich sein müssten. Leider fand ich die Sachlage nicht ganz so einfach, so dass der Schluss des Semesters die endgültige Erledigung der Frage, die ich bald wieder aufnehmen werde, verhinderte. Mit secundären Basen — benutzt wurde bisher nur Tetrahydrochinolin — giebt Methylnoropiansäure eine weisse, krystallisirte Fällung von der erwarteten Zusammensetzung. Dieselbe löst sich trocken nicht schnell in Soda; nachher zerfällt sie ziemlich leicht in die Bestandtheile, Base und Säure. Damit hielt ich ursprünglich die Frage in dem Sinne für gelöst, dass bei der secundären Base die Oxyphtalidform, bei der primären die normale Form vorläge und die Löslichkeit in Soda nicht dem Phenolhydroxyl zukäme. Schliesslich habe ich aber beobachtet, dass frisch dargestelltes, feuchtes Methylnoropiansäuretetrahydrochinolid mit Soda geschüttelt plötzlich coagulirt, was ich bis zu weiterer Entscheidung doch für ein Zeichen der Bildung eines Natriumsalzes ansehen muss, welche durch das Phenolhydroxyl veranlasst wird.

Da das Verhalten der ziemlich leicht zugänglichen Opiansäure gegen primäre und secundäre aromatische Basen einer-, tertiäre Basen andererseits vielleicht zur gelegentlichen Trennung beider Basengruppen Anwendung finden könnte, habe ich beiläufig noch eine Anzahl Basen gegen Opiansäure geprüft, worüber sich im experimentellen Anhang das Nöthige findet. Mit den primären und secundären Basen giebt Opiansäure in nicht zu verdünnten, alkoholischen oder Acetonlösungen meist sogleich oder nach einigen Stunden die entsprechenden, hochschmelzenden Niederschläge, während tertiäre Basen, sofern das Lösungsmittel für ihre eigene Löslichkeit ausreicht, nur äusserst selten eine Ausscheidung geben. Eine solche gab von den untersuchten tertiären Basen nur das ψ-Tropin, doch ist dieselbe keine Anhydroverbindung, sondern lediglich ein Salz, opiansaures ψ-Tropin, das ausnahmsweise schwer löslich ist.

Experimentelles.

Bromopiansäure-β-Naphtylamid,

$$C_6HBr(OCH_3)_2\begin{cases} CO \\ \\ CH\,.\,NH\,.\,C_{10}H_7\ (\beta) \end{cases}\!\!>O$$

Fällt wie die entsprechende Opiansäureverbindung. Schmp. 213°.

In kalter Soda unlöslich resp. nach längerem Schütteln (s. o.) löslich.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{16}BrNO_4$.

Procente: Br 19.33.

Gef. » » 19.53.

Nitroopiansäure-β-Naphtylamid,

$$C_6H(NO_2)(OCH_3)_2\begin{cases}CO\\ \\ CH\,.\,NH\,.\,C_{10}H_7\ (\beta)\end{cases}>O$$

In Alkohol äusserst schwer löslich. Schmilzt unter Zersetzung bei 232°. In kalter Soda unlöslich, bei gelindem Erwärmen löslich unter Bildung des im Sodaüberschuss schwer löslichen Natronsalzes der Nitroopian-β-naphtylamidsäure. Wegen der Schwerverbrennlichkeit der Substanz gab die Analyse etwas zu wenig Kohlenstoff.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{16}N_2O_6$.

Procente: C 63.16, H 4.21.

Gef. » » 61.81, » 4.47.

Methylnoropiansäure, $C_6H_2(OH)(OCH_3)(CO_2H).(COH)$.

Die Ausbeute an dieser durch partielle Entmethylirung der Opiansäure zu erhaltenden Säure ist recht schlecht.

Am besten arbeitet man nach Wegscheider[1]) wobei man aber zweckmässig vor dem Ausäthern der Methylnoropiansäure der wässrigen Lösung festes Kochsalz zusetzt, da die Säure in reinem Wasser leichter als in Aether löslich ist. Man erhält 50 pCt. Rohsäure, die sich aber bei der weiteren Reinigung bis auf 30 pCt. der theoretischen Ausbeute vermindert.

Getrocknete Methylnoropiansäure schmilzt nicht, wie Wegscheider angiebt, bei 140—142°, sondern entsprechend Prinz'[2]) Angabe (154°) bei 155—156°; die krystallwasserhaltige Säure schmilzt überhaupt ganz unscharf bei, selbst schon unter, 100°. Zur sichereren Identificirung habe ich den Krystallwassergehalt der aus Wasser krystallisirten Säure nochmals bestimmt und auch die entwässerte Säure analysirt. Der von Matthiessen und Foster[3]) angegebene Wassergehalt von $2^1/_2$ Mol. wurde als richtig befunden.

Analyse: Ber. für $C_9H_8O_5 + 2^1/_2H_2O$.

Procente: H_2O 18.76.

Gef. » » 18.76.

Analyse: Ber. für $C_9H_8O_5$.

Procente: C 55.10, H 4.08.

Gef. » » 54.83, » 4.19.

Methylnoropian-β-naphtalidsäure (?)

$$C_6H_2(OH)(OCH_3)<\begin{matrix}CO_2H\\ CH:N\,C_{10}H_7\ (\beta)\ (?)\end{matrix}$$

oder $C_6H_2(OH)(OCH_3)\begin{cases}CO\\ \\ CH\,.\,NH\,C_{10}H_7\end{cases}>O$.

Die Verbindung fällt in schönen citronengelben krystallinischen Flocken beim Vermischen kalter äquimolekularer alkoholischer Lö-

[1]) Monatsh. f. Chem. 3, 790. [2]) Journ. prakt. Chem. [N. F.] 24, 368.

[3]) Ann. d. Chem. Suppl. 5, 332.

sungen der Componenten. Da sie sehr schwer löslich ist, und bei andauerndem Kochen mit dem Lösungsmittel nicht ganz unzersetzt bleibt, thut man gut, die Substanz für die Analyse nicht umzukrystallisiren, sondern sie durch Mischen filtrirter Lösungen gleich rein auszufällen. Sie schmilzt bei 225° (u. Z.)[1]. Sie löst sich sehr leicht in kalter Soda; gleich darauf fällt das in Soda schwer lösliche schwach gelbliche Natriumsalz der Verbindung aus. Aus der wässrigen Lösung des Natriumsalzes fällt durch Essigsäure wieder die erste Substanz in eigelben, käsigen Flocken.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{15}NO_4$.

Procente: C 71.03, H 4.67, N 4.36.

Gef. » » 71.08, » 4.93, » 4.53.

Ganz ebenso verhalten sich andere primäre Basen, wie α-Naphtylamin, Anilin und *p*-Toluidin. Die Anilinverbindung schmilzt bei 199° (u. Z.), die *p*-Toluidinverbindung bei 211° (u. Z.).

Methylnoropiananilidsaures Natron,

$$C_6H_2(OH)(OCH_3)<\begin{matrix}CO_2Na\\CH:NC_6H_5\end{matrix}$$

oder $$C_6H_2(ONa)(OCH_3)<\begin{matrix}CO\\CH.NHC_6H_5\end{matrix}>O$$

scheint lufttrocken 1 Mol. Krystallwasser zu enthalten, das es bei vorsichtigem Trocknen, zuerst bei 75° dann bei 105°, verliert.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{12}NO_4Na$.

Procente: Na 7.85.

Gef. » » 7.67.

Die daraus durch Essigsäure gefällte Substanz wurde ohne Erwärmung im Exsiccator getrocknet, um festzustellen ob sie unter diesen Umständen nicht etwa 1 Mol. Wasser mehr, d. h. den von der Aldehydgruppe herrührenden Rest in der Form $:CHOH.NH(C_6H_5)$ enthalten möchte. Dies ist nicht der Fall, vielmehr besitzt sie auch so dieselbe Zusammensetzung wie früher

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{13}NO_4$.

Procente: C 66.42, H 4.79.

Gef. » » 66.29, » 4.94.

Methylnoropiansäuretetrahydrochinolid,

$$C_6H_2(OH)(OCH_3)<\begin{matrix}CO\\CH\end{matrix}>O$$

$$\dot{N}:C_9H_{10}.$$

Fällt aus der kalten concentrirten alkoholischen Lösung der Componenten in länglichen weissen Blättchen. Einmal ausgeschieden, ist sie in kaltem Alkohol ziemlich schwer löslich. Auch die unter

[1] (u. Z.) = unter Zersetzung.

Vermeidung jeder Temperaturerhöhung im Exsiccator getrocknete Verbindung hat die obige Zusammensetzung und nicht etwa 1 Mol. Wasser mehr. Das Verhalten gegen Soda ist oben beschrieben. Schmilzt bei 231°.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{17}NO_4$.

Procente: C 69.45, H 5.46.
Gef. » » 69.06, » 5.85.

Opiansäuremethylketolid, $C_6H_2(OCH_3)_2 \left\langle \begin{matrix} CO \\ \\ CH.N:C_9H_8 \end{matrix} \right. >O$.

Aus der Mischung äquimolecularer alkoholischer Lösungen von Opiansäure und Methylketol krystallisirt die Verbindung nach 24 Stunden grösstentheils in seidenglänzenden Nadeln aus. Aus der Mutterlauge fällt Wasser einen weiteren Antheil. Die Krystalle sind in Soda und stark verdünnter Salzsäure unlöslich. Sie schmelzen bei 194°. Ein mit der alkoholischen Lösung getränkter Fichtenspahn wird durch Salzsäure nicht roth.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{17}NO_4$.

Procente: C 70.58, H 5.26.
Gef. » » 70.09, » 5.51.

Opiananthranilsäure, $C_6H_2(OCH_3)_2 < \begin{matrix} CO_2H\ CO_2H \\ CH{=\!=\!=}N \end{matrix} > C_6H_4$.

Beim Mischen der alkoholischen Lösungen der Componenten grösstentheils auskrystallisirt. Schmp. 231°. In Soda löslich, durch Essigsäure unverändert gefällt.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{15}NO_6$.

Procente: C 62.00, H 4.56, N 4.26.
Gef. » » 62.07, » 4.84, » 4.30.

Durch Kochen der Säure mit Calcium- oder Baryumcarbonat erhält man ihr lösliches Calcium- bezw. Baryumsalz, welche beim Concentriren auskrystallisiren. Ihr Metallgehalt führt zu obiger Formel.

Tertiäre aromatische Basen geben in der alkoholischen oder gleich gut anzuwendenden Lösung der Opiansäure in absolutem Aceton keine Anhydroverbindungen. Meist ist die Opiansäure mit ihnen auch nicht zu Salzen verbunden, was sich oft dadurch zeigen lässt, dass die durch Abdampfen vom Aceton befreite Mischung an Aether die Base abgiebt unter Hinterlassung der in Aether schwer löslichen Opiansäure.

Doch giebt Opiansäure mit dem stark basischen ψ-Tropin, mit dem sie auch beim Zusammenreiben backt, d. h. ein Salz bildet, beim Mischen ihrer Acetonlösungen schön glasglänzende Krystalle, die opiansaures ψ-Tropin, $C_8H_{15}NO.C_{10}H_{10}O_5$, sind. In Wasser

sind sie leicht löslich; verdünntes Alkali oder Mineralsäure zerlegt sie sofort in Säure und Base. Das Salz schmilzt bei 153—154°. In Aceton ist es schwer löslich.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{25}NO_6$.

Procente: C 61.54, H 7.18.

Gef. » » 61.57, » 7.20.

ψ-Tropin unterscheidet sich in der Fällung durch Opiansäure vom Tropin und kann u. A. hierdurch von letzterem getrennt werden.

---

373. R. Glogauer: *o*-Phtalaldehydsäure und aromatische Basen.

(Eingegangen am 30. Juli.)

Obwohl Phtalaldehydsäure bereits von Racine[1]) mit Phenylhydrazin und Anilin, von Allendorf[2]) mit Benzidin und Hydrazinen und von Liebermann[3]) mit β-Naphtylamin und Tetrahydrochinolin combinirt worden ist, so habe ich doch auf Veranlassung von Hrn. Prof. Liebermann ihr Verhalten gegen primäre und secundäre Basen noch etwas eingehender untersucht. Hierbei handelte es sich auch darum, einen Widerspruch aufzuklären, der zwischen den Resultaten Racine's und Liebermann's zu bestehen schien.

Während nämlich Racine an der Anilinverbindung saure Eigenschaften festgestellt hat, und sie daher als *o*-Benzylidencarbonsäure, $C_6H_4{<}^{CO_2H}_{CH:NC_6H_5}$, auffasst, findet Liebermann die Tetrahydrochinolin- und auch die β-Naphtylaminverbindung in Soda unlöslich und schreibt diesen daher die tautomeren Formeln:

$$C_6H_4\begin{cases}CO\\ \\ CH.N:C_9H_{10}\end{cases}>O \qquad \text{und} \qquad C_6H_4\begin{cases}CO\\ \\ CH.NH.C_{10}H_7\end{cases}>O$$

zu.

In allen von mir untersuchten Fällen fand ich das Bildungsschema:

1 Mol. Säure + 1 Mol. Base — 1 Mol. Wasser

bestätigt. Die Verbindungen konnten wegen der leichten Löslichkeit der Phtalaldehydsäure in Alkohol sehr leicht durch Mischen auch der kalten alkoholischen Lösungen erhalten werden, wobei das in Alkohol stets schwer lösliche Condensationsproduct unmittelbar ausfällt.

---

[1]) Ann. d. Chem. 239, 78. [2]) Diese Berichte 24, 2346.

[3]) Diese Berichte 29, 180 u. 183.

Die Verbindungen mit secundären Basen erwiesen sich entsprechend dem von Liebermann beim Tetrahydrochinolin gefundenen Verhalten in kalter Soda auch nach tagelangem Stehen oder stundenlangem Schütteln unlöslich. Erst nach längerer Zeit, schneller durch Ammoniak oder beim Erwärmen mit Soda, trat eine Veränderung ein, indem sie sich in Säure und Base spalteten.

Diese Verbindungen verhalten sich also stets wie Oxyphtalidderivate $\left(C_6H_4\begin{cases}CO\\ \quad >O\\ CH\,.\,NR_2\end{cases}\right)$ und lassen sich von der normalen Phtalaldehydsäureformel nicht ableiten.

Was die Verbindungen mit primären Basen anbetrifft, so wird man wohl für die Verbindung der Phtalaldehydsäure mit Anilin in Uebereinstimmung mit Racine am besten die normale Formel $C_6H_4<\begin{matrix}CO_2H\\ CH:NC_6H_5\end{matrix}$ annehmen, denn diese Substanz löst sich in ganz schwacher Sodalösung in der Kälte leicht in $^1/_2$ bis 1 Minute auf.

Aber auch die Beobachtung Liebermann's von der Schwerlöslichkeit des Naphtylaminsalzes ist richtig, indem dasselbe erst nach 10—15 Minuten langem Schütteln im Schüttelapparat in Lösung geht. Dies mag zum Theil an dem schweren Naphtalinrest liegen, nöthigt aber doch zur Ableitung der Verbindung von der Oxyphtalidform. Die übrigen Basencombinationen sind beträchtlich löslicher und stehen im Verhalten dem Anilinsalz näher.

Bei all diesen Derivaten der Phtalaldehydsäure dürfte aber wohl mehr ein Grad- als ein Artunterschied vorliegen.

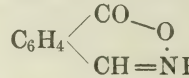
Die Verbindungen mit primären Basen treten offenbar hier wie auch sonst in beiden tautomeren Formen zugleich auf, von denen bei den Phtalaldehydsäurederivaten die »normale«, sodalösliche Form meist beträchtlich überwiegt.

Alle Verbindungen der Phtalaldehydsäure mit primären Basen habe ich durch Schütteln mit kalter Soda lösen und aus dieser Lösung, in der sie nur die normale Form $C_6H_4<\begin{matrix}CO_2H\\ CH:NR\end{matrix}$ haben können, mit Essigsäure fällen können. Die frisch gefällten Verbindungen sind in Soda fast augenblicklich löslich, gehen aber hierin beim Trocknen sehr zurück, und das umsomehr, bei je höherer Temperatur dasselbe stattfindet. Bei den Untersuchungen zur Entscheidung der Frage, welcher Antheil an dem Unlöslichwerden der mechanischen Ursache der schwereren Benetzbarkeit getrockneter Substanzen, und welcher der tautomeren Umwandlung zuzuschreiben ist, bin ich bisher zu einem befriedigenden Abschluss noch nicht gekommen.

Alle aus der Sodalösung gefällten Verbindungen, auch wenn sie ohne jede Temperaturerhöhung durch Auswaschen mit Alkohol und

Aether und unter der Luftpumpe getrocknet waren, besassen immer die gleiche Zusammensetzung wie die ursprüngliche Substanz.

Wenn nun bei der Phtalaldehydsäure die primären Basen hauptsächlich nach der normalen, die secundären nur nach der ihr tautomeren Oxyphtalidform reagiren, so entspricht der Gesammtheit der Erscheinungen wohl am besten die von Liebermann als möglich hingestellte Formel: (Salzform)



(wo R' bei primären Basen Wasserstoff, bei secundären ein Radical bedeutet.)

Das thatsächliche Material führe ich hier nur ganz kurz an.

Phtalaldehydsäure-α-naphtylamid, .

Nach der Darstellung aus 96proc. Alkohol umkrystallisirt und 30 Minuten bei 110° getrocknet. In wässriger Soda schwer löslich, weshalb ihm die Oxyphtalidform zugeschrieben werden muss. Schmp. 155—159°.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{13}O_2N$.

Procente: C 78.34, H 4.94, N 5.47.

Gef. » » 78.54, » 4.72, » 5.09.

Phtalaldehyd-α-Naphtylaminsäure, $C_6H_4<^{COOH}_{CH:NC_{10}H_7}$.

Durch Fällen der klaren Sodalösung der vorstehenden Verbindung mit Essigsäure, Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Aether wurde die Substanz kalt gewichtsconstant dargestellt. Leicht löslich in Soda.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{13}O_2N$.

Procente: C 78.54, H 4.72.

Gef. » » 78.50, » 5.06.

Phtalaldehydsäure-β-naphtylamid, .

Wie die gleichnamige α-Verbindung dargestellt. In Soda schwer löslich.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{13}O_2N$.

Procente: C 78.54, H 4.72.

Gef. » » 78.29, » 5.04.

Phtalaldehyd-β-naphtylaminsäure, $C_6H_4<^{COOH}_{CH:NC_{10}H_7}$.

Aus der Sodalösung der vorigen mit Essigsäure als sodalöslich erhalten.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{13}O_2N$.

Procente: C 78.54, H 4.72.

Gef. » » 78.19, » 4.97.

Phtalaldehydsäure-*p*-toluidid, $C_6H_4\begin{cases}CO\\ \quad >O\\ CH.NH.C_6H_4(CH_3)\end{cases}$.

Soda-schwerlösliche Form. Schmp. 149°.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{13}O_2N$.

Procente: C 75.31, H 5.43.

Gef. » » 75.19, » 5.68.

Phtalaldehyd-*p*-toluidsäure, $C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\ CH:NC_6H_4(CH_3)\end{matrix}$.

Aus der Sodalösung gefällte Verbindung.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{13}O_2N$.

Procente: C 75.31, H 5.43.

Gef. » » 75.24, » 5.53.

Phtalaldehydmethylanilid, $C_6H_4\begin{cases}CO\\ \quad >O\\ CH.N(CH_3)C_6H_5\end{cases}$.

Eine aus Alkohol umkrystallisirte Substanz schmilzt bei 150°.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{13}O_2N$.

Procente: C 75.31, H 5.43, N 5.85.

Gef. » » 75.29, » 5.49, » 6.26.

Während dieses Product in Soda unlöslich ist, spaltet es sich unter Ammoniak in Phtalaldehydsäure und Methylanilin.

Phtalaldehydsäuretetrahydroisochinolid,

$C_6H_4\begin{cases}CO\\ \quad >O\\ CH.N.C_9H_{10}\end{cases}$.

Schmp. 170°.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{15}O_2N$.

Procente: C 76.98, H 5.66, N 5.28.

Gef. » » 76.79, » 5.80, » 5.78.

Phtalaldehydsäurepiperidid, $C_6H_4\begin{cases}CO\\ \quad >O\\ CH.NC_5H_{10}\end{cases}$.

Phtalaldehydsäure in äquimolekularer Mischung mit Piperidin erstarrte nach einiger Zeit. Aus Aether umkrystallisirt, beim theilweisen Verdunsten desselben in Nädelchen erhalten, die bei 97° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{15}O_2N$.

Procente: C 71.88, H 6.91, N 6.45.

Gef. » » 71.75, » 7.27, » 6.91.

Organisches Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

374. C. Liebermann: Ueber Derivate des Isonarcotins.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Die Leichtigkeit, mit der Opiansäure sich durch (73 procentige) Schwefelsäure mit Hydrocotarnin zu dem mit Narcotin isomeren Alkaloïd »Isonarcotin« condensirt[1]), liess mich vermuthen, dass diese Reaction einer grösseren Ausdehnung fähig sein möchte, sowohl indem man Substitutionsproducte der Opiansäure bezw. auch aromatische Aldehyde oder Ketone, als auch andere Basen in Anwendung brächte.

Diese Erwartung ist nach der ersten Richtung, wie das Folgende zeigt, zum Theil in Erfüllung gegangen. Das Variiren der Basen ist mir aber bisher nicht gelungen. Für die primären nnd secundären Basen, welche mit der Opiansäure ja so leicht durch Stickstoffbindung zusammentreten (s. meine vorhergehende Abhandlung), kam mir dies Verhalten nicht unerwartet, da ich schon früher beobachtet hatte, dass diese Opiansäureverbindungen durch concentrirte Schwefelsäure nach vorübergehender Bildung orangefarbener Sulfate bei einigem Stehen quantitativ in ihre Componenten zerfallen, ohne dass die Spaltstücke sich nach anderer Richtung wieder condensirten.

Ebensowenig reagiren aber auch die gebräuchlicheren tertiären Basen, wie Chinolin[2]) u. A. Da auch bei den dem Hydrocotarnin im Bau näher stehenden Basen, wie *n*-Methylpiperidin, Kaïrolin, ψ-Tropin, Hygrin eine entsprechende Reaction mit Opiansäure ausbleibt, wie meine dahin gerichteten Versuche zeigten, so muss die Reaction mit dem speciellen Bau des Hydrocotarnins auf's Innigste zusammenhängen. Auffallen muss es dabei, dass auch das Hydrohydrastinin, welchem ganz derselbe Bau wie dem Hydrocotarnin (nur eine OCH_3-Gruppe durch H ersetzt) zugeschrieben wird, sich insofern abweichend verhält, als es zwar ein neues Alkaloïd giebt, dieses aber vom Isonarcotin und vom Hydrastin durchaus abweicht. Bisher konnte dasselbe, da es noch nicht rein erhalten wurde, nicht genauer festgelegt werden.

Im Folgenden ist namentlich die Einwirkung substituirter und entmethylirter Opiansäuren auf Hydrocotarnin beschrieben.

Diese Versuche bezweckten, durch Veränderungen im Opiansäurerest möglicherweise eine Aenderung des Angriffspunktes im Hydroco-

[1]) Liebermann, diese Berichte **29**, 184.

[2]) Eine Verstärkung der Reaction durch concentrirtere Schwefelsäure oder mässige Temperaturenerhöhung darf jedenfalls nur sehr vorsichtig (siehe auch weiter unten) angewendet werden wegen der dadurch bedingten Veränderung der Opiansäure bezw. Bildung von Sulfosäuren. Bisweilen, z. B. für die Isonarcotindarstellung lässt sich die Condensation statt mit 73 procentiger Schwefelsäure mit Eisessig und Chlorzink bewerkstelligen.

tarnin herbeizuführen, um so synthetisch zu Derivaten nicht des Isonarcotins, sondern des Narcotins zu gelangen. In dieser Hinsicht beachtenswerth war namentlich die Bromopiansäure, bei der die einfache Resubstitution des Broms im Condensationsproduct entscheiden konnte, welcher der beiden Formen die Verbindnng angehört, bezw. zum Narcotin führen konnte.

Die Versuche mit Bromopiansäure und Methylnoropiansäure haben nun gezeigt, dass die entstehenden Verbindungen die entsprechend variirten Isonarcotin-, nicht Narcotinverbindungen sind. Für das Nitroopiansäurederivat wird man wohl aus Analogierücksichten das Gleiche annehmen können.

Bromisonarcotin, $C_6HBr(OCH_3)_2 \begin{matrix} \diagup CO \\ \quad >O \\ \diagdown CH \,.\, C_{12}H_{14}NO_3. \end{matrix}$

3 Th. Bromopiansäure und 2 Th. Hydrocotarnin werden lose durcheinander geschaufelt und die Mischung unter Eiskühlung im Laufe $^1/_4$ Std. in 15 Th. 73 procentiger Schwefelsäure eingetragen. Nachdem die Mischung $^1/_2$ Stunde im Eis gestanden hat, lässt man unter Kühlung 20 Th. reiner englischer Schwefelsäure zutropfen. Die Mischung bleibt noch etwa $^1/_4$ Stunde im Eis stehen und wird dann in Wasser gegossen, in dem sich meist ein Niederschlag abscheidet, der aber durch mehr Wasser wieder in Lösung geht. Letztere Lösung wird mit stark überschüssiger Soda gefällt, wobei die neue Base sich als kreidiger Niederschlag abscheiden muss. Die Ausbeute an Base beträgt ungefähr 60—70 pCt. der theoretischen. Die Verbindung ist in Alkohol leicht löslich und krystallisirt bei vorsichtigem Zusatz von Wasser zu dieser Lösung gut aus. Sie schmilzt bei 175°. Beim Verbrennen auf dem Platinblech hinterlässt sie, wie auch das Isonarcotin, eine grosse Menge voluminös aufgeblähter Kohle. Das salzsaure und das schwefelsaure Salz sind in der Kälte in Wasser schwer löslich. Zum Unterschied von Isonarcotin, dem das Bromisonarcotin äusserlich sehr gleicht, löst es sich in conc. Schwefelsäure nicht mit Purpurfarbe, sondern verleiht dieser nur eine ganz schwach gelbliche Färbung.

Die Analyse der Base ergab:

Berechnet für $C_{22}H_{22}BrNO_7$

Procente:	C 53.66,	H 4.47,	Br 16.26.
Gef. »	» 53.78,	» 4.73,	» 16.12.

Das Platin- und das Golddoppelsalz bilden gelbe flockige Niederschläge. Um zu erfahren, ob die Verbindung vom Narcotin oder Isonarcotin abstamme, wurde sie in verdünnter Essigsäure mit etwas Salzsäure und Zinkstaub 24 Stunden stehen gelassen und dann mit überschüssigem Ammoniak bis zur Wiederauflösung des Zinkhydroxyds ausgefällt. Aus der noch zinkhaltigen Fällung extrahirt man die Base mit Chloroform, und krystallisirt sie dann aus verdünntem Alkohol um. Die so nahezu brom-

frei erhaltene Base zeigt die Eigenschaften des Isonarcotins, namentlich auch dessen prächtige, rothe Schwefelsäurereaction. Es liegt also in der Bromverbindung Bromisonarcotin vor. Wie Isonarcotin wird auch die Bromverbindung durch Kali gefällt, ohne vom Ueberschusse desselben gelöst zu werden, daher ist auch hier im Sinne der obigen Formel eine freie Carboxylgruppe nicht vorhanden.

Nitroisonarcotin, $C_6H(NO_2)(OCH_3)_2\begin{cases}CO\\ >O\\ CH\,.\,C_{12}H_{14}NO_3.\end{cases}$

Für die Gewinnung dieser Verbindung wurden in einer grossen durch Eis gekühlten Achatreibschale 5 Th. Nitroopiansäure mit 4 Th. Hydrocotarnin und 25 Th. 73procentiger Schwefelsäure verrieben, dann 25 Th. conc. Schwefelsäure zugefügt und das Reiben mit dem Pistill so lange fortgesetzt, bis alles in Lösung gegangen war. Hierauf lässt man 3 Stunden am kühlen Ort stehen, und trägt die Mischung in Wasser ein, in dem sie sich bis auf eine schwache Trübung löst, von der durch ein Nassfilter getrennt wird. Die Base wird dann mit Soda gefällt und aus Alkohol, in dem sie leicht löslich ist, durch Wasserzusatz auskrystallisirt. Man erhält ca. 50 pCt. Ausbeute. Die Base krystallisirt in gelben Nadeln, die bei 205° (u. Z.) schmelzen. Statt des obigen Zusatzes von conc. Schwefelsäure kann man auch die Mischung mit 73procentiger Säure auf dem Drahtnetz vorsichtig so lange erhitzen, bis Lösung eingetreten ist.

Die Base löst sich leicht in Salzsäure; die Lösung in conc. Schwefelsäure ist gelb.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{22}(NO_2)NO_7$.

Procente: C 57.64, H 4.80.

Gef. » » 57.76, » 4.89.

Methylnorisonarcotin, $C_6H_2(OCH_3)(OH)\begin{cases}CO_2H\\ CH:C_{12}H_{13}NO_3,\end{cases}$

oder $C_6H_2(OCH_3)OH\begin{cases}CO\\ >O\\ CH\,.\,C_{12}H_{14}NO_3.\end{cases}$

Aus Methylnoropiansäure und Hydrocotarnin genau wie für Isonarcotin (loc. cit. S. 184) angegeben dargestellt, wobei die Reaction schon nach zweistündigem Stehen in der Kälte beendet ist, sodass beim Eingiessen in Eiswasser sich alles klar löst. Beim Eintragen der Lösung in stark überschüssige Soda fällt ein dicker flockiger Niederschlag in recht guter Ausbeute, welcher sich aber vom Isonarcotin darin auffallend unterschied, dass er beim Auswaschen mit Wasser allmählich in Lösung ging, und in siedendem Wasser löslich war, ohne sich beim Erkalten daraus wieder abzuscheiden. Die nähere Untersuchung ergab, dass hier ein Natriumsalz vorlag, aus dem die freie Base in folgender Weise dargestellt wird: Die Natrium-

verbindung wird mit einem starken Ueberschuss von Salzsäure (aus 1 Mol. reiner Salzsäure und 2 Mol. Wasser) angeschlemmt. Nach kurzem Stehen ist sie dann in das schwer lösliche Chlorhydrat des Methylnorisonarcotins umgewandelt. Letzteres wird auf Porzellanthon getrocknet, sein Gewicht bestimmt und die dem Salzsäuregehalt entsprechende Menge Soda für sich abgewogen. Dann wird das Salz in siedendem Wasser gelöst und nach schnellem Abkühlen mit der Lösung der abgewogenen Sodamenge kalt gefällt. Es fällt dabei aber nicht nur reine Base, sondern zugleich noch wieder ein Theil sowohl des Natriumsalzes, als des salzsauren Methylnorisonarcotins. Indem man fleissig rührt, tritt aber auch zwischen den beiden letzteren nach etwa $^1/_2$ Stunde vollständige Umsetzung zur freien Base ein, die dann statt der früheren flockigen Form als schweres weisses Pulver am Boden liegt. Letzteres wäscht man schliesslich mit heissem Wasser nach und erhält so die Base im analysenreinen Zustande. Sie scheint so ein Molekül Wasser zu enthalten, das sie im Exsiccator nur äusserst langsam, schneller beim Trocknen, am besten der im Exsiccator schon vorgetrockneten Substanz, auf 75—80° verliert. In siedendem Wasser ist die Base nur sehr wenig mit schwach alkalischer Reaction löslich. In Alkohol ist sie ziemlich leicht löslich. Aus siedendem Benzol krystallisirt sie beim Erkalten recht schön, wie sich aber später zeigte, mit Krystallbenzol. Die Base wurde daher ohne weiteres Umkrystallisiren, wie oben dargestellt, analysirt.

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{21}NO_7$.

Procente: C 63.15, H 5.26.

Gef. » » 63.20, » 5.34.

Die Benzolverbindung besitzt die Formel $C_{21}H_{21}NO_7 + {}^1/_2 C_6H_6$.

Analyse: Ber. Procente: C 65.75, H 5.48.

Gef. » » 66.12, » 5.82.

Die Benzolverbindung ist gegen das Trocknen bei höherer Temperatur ziemlich empfindlich, und wird z. B. beim längeren Verweilen auf 105° stark gelb. Es war daher nöthig, das Benzol bei niederer Temperatur abzuspalten. Dies geschah im Exsiccator über Paraffin, aber allerdings nur sehr langsam. Nach 12 Tagen war die Substanz gewichtsconstant, hatte aber so noch 2 pCt. Benzol weniger verloren, als dem angenommenen $^1/_2$ Mol. Benzol entsprach; offenbar dadurch, dass die unteren Lagen der Substanz ihr Benzol nicht ganz abgeben konnten. Diese Substanz ergab bei der Analyse:

Ber. für $C_{21}H_{21}NO_7$.

Procente: C 63.15, H 5.26.

Gef. » » 63.51, » 5.41.

Auch die Analyse, welche übrigens gut genug stimmt, deutet an, dass die Substanz noch etwa 2 pCt. Benzol enthielt.

Methylnorisonarcotin, wie oben, ohne umzukrystallisiren gefällt und vorsichtig gut getrocknet, schmilzt dann bei 209° (u. Z.); die Benzolverbindung schmilzt frisch bei 149—151°, mit der theilweisen Abgabe des Benzols wird der Schmelzpunkt ganz schwankend, zwischen 130—150°, aber selbst die nur noch 2 pCt. Benzol enthaltende analysirte Verbindung schmolz bei 148—156° (u. Z.). Erst als ihr die letzte Spur Benzol durch Trocknen bei 75—80° entzogen wurde, stellte sich auch hier der Schmelzpunkt wieder bei 208° (u. Z.) ein.

Die Base löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit derselben prächtig rothen Farbe, wie das Isonarcotin, gehört also schon hiernach ebenfalls der Iso-, nicht der Narcotinformel an. Dieselbe Zugehörigkeit folgt ferner auch aus einem auf meine Veranlassung von Hrn. Cand. Bandow ausgeführten Versuch, wobei Isonarcotin beim Entmethyliren mit starker Salzsäure dasselbe Methylnorisonarcotin ergab. Alkoholische Lösungen der Base geben zum Zeichen der freien Hydroxylgruppe im Methylnorisonarcotin mit Eisenchloridlösung schöne Blaufärbung. Noch besser wird diese Färbung auf Zusatz von Eisenchlorid zur wässrigen Lösung des Natriumsalzes des Methylnorisonarcotins erhalten.

Methylnorisonarcotinnatrium,

$$C_6H_2(OH)(OCH_3)<\begin{matrix}CO_2Na\\CH:C_{12}H_{13}NO_3\end{matrix}$$

oder $C_6H_2(ONa)OCH_3<\begin{matrix}CO\\>O\\CH\,.\,C_{12}H_{14}NO_3\end{matrix}$,

in Wasser mit schwach alkalischer Reaction löslich, unlöslich in Alkohol, krystallisirt gut aus siedendem Amylalkohol. Für die Analyse wurde es aus der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes durch überschüssige Sodalösung gefällt, abfiltrirt und auf verglühtem Porzellan abgesaugt. Bei 80° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{20}NaNO_7$.

Procente: Na 5.46.

Gef. » » 5.99.

In ammoniakalischem Wasser ist Methylnorisonarcotin schwierig erst beim Erwärmen löslich. Aus der Lösung fällt Chlorcalcium das Calcium, Silbernitrat das Silbersalz des Alkaloïds in weissen Flocken.

In der Bildung dieser Salze, durch welche sich das Methylnorisonarcotin vom Isonarcotin unterscheidet, erkennt man denselben Einfluss der Normethylopiansäure im Vergleich zur Opiansäure, wie in meiner voranstehenden Abhandlung. Daher soll auch hier wie dort zunächst unentschieden bleiben, welche der beiden beigefügten Formeln die richtige ist.

Methylnorisonarcotin bildet mit Salz-, Salpeter-, Schwefel- und Pikrinsäure in kaltem Wasser schwer lösliche Salze, die sich meist nach vorübergehender Lösung der Base schnell ausscheiden. Das salzsaure Salz ist sehr schwer und sehr viel schwerer als das des Isonarcotins löslich.

Salzsaures Methylnorisonarcotin, $C_{21}H_{21}NO_7 . HCl$. Kleine weisse Blättchen.

Analyse: Ber. Procente: Cl 8.15.
Gef. » » 8.33.

Salzsaures Methylnorisonarcotinplatinchlorid, $(C_{21}H_{21}NO_7HCl)_2 . PtCl_4$. Gelber Niederschlag.

Analyse: Ber. Procente: Pt 16.09.
Gef. » » 15.82.

Die Reaction der *o*-Aldehydsäure gegen Hydrocotarnin veranlasste den Versuch, auch Aldehyde auf Hydrocotarnin wirken zu lassen. Der Versuch wurde mit Benzaldehyd unter den für Isonarcotin benutzten Reactionsbedingungen ausgeführt.

Oxybenzylhydrocotarnin, $C_6H_5 . CH(OH) . C_{12}H_{14}NO_3$. Vor der Fällung der Base durch Soda wird eine kleine Menge nicht in Reaction getretenen Benzaldehyds durch Ausschütteln der sauren Lösung mit Aether entfernt. Durch Soda fällt die Verbindung harzig; sie wird aus Alkohol, in dem sie leicht löslich ist, durch Ausspritzen mit Wasser krystallisirt. Sie schmilzt bei 240° (u. Z.) und löst sich in conc. Schwefelsäure mit schwach gelblicher Färbung.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{21}NO_4$.
Procente: C 69.72, H 6.42, N 4.28.
Gef. » » 69.82, 69.55, » 6.60, 6.40, » 4.75.

Die Base reagirt schwach alkalisch. Das salzsaure Salz ist zerfliesslich. Mit Platin- und Goldchlorid entstehen hellgelbe amorphe Fällungen. Beim Behandeln mit Phosphoroxychlorid zum Zweck der Wasserabspaltung blieb die Base unverändert. Zimmtaldehyd reagirt in ähnlicher Richtung auf Hydrocotarnin.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

375. Th. v. Gorski: Ueber einige Formylharnstoffderivate.

(Eingegangen am 30. Juli.)

Mit Formylharnstoff habe ich einige Versuche angestellt, um zu erfahren, ob der Formylrest desselben sich mit geeigneten Methylenresten z. B. der Malonsäure condensiren lässt. Dies ist nach meinen Versuchen nicht der Fall, indem das Formyl sich hier, wie auch gegen Phenylhydrazin und Hydroxylamin unwirksam erwies. Vielmehr verläuft mit Malonsäure und ebenso mit Bernsteinsäure, Oxalsäure, Aepfelsäure und Traubensäure eine Condensation ganz analog den bekannten des gewöhnlichen Harnstoffs, nur dass hier die entsprechenden formylirten Producte entstehen.

Formylharnstoff wurde nach der Methode von Scheitz, Marsh und Geuther dargestellt[1]). Zur Reinigung muss er mehrmals aus heissem abs. Alkohol umkrystallisirt werden. Er schmilzt bei 168 bis 169°, nicht wie angegeben bei 159°. — Aus Eisessig und Alkohol lässt er sich umkrystallisiren; mit Wasser gekocht, oder selbst beim Verdunsten der wässrigen Lösung über Schwefelsäure zerfällt er dagegen in Ameisensäure und Harnstoff.

Formylmalonursäure, $CO<\begin{matrix}NH\,.\,CHO\\NH\,.\,CO\,.\,CH_2\,.\,COOH\end{matrix}$.

Molekulare Mengen von Formylharnstoff und Malonsäure wurden mit ihrem gleichem Gewicht Eisessig 9 Std. auf dem schwach siedenden Wasserbade erwärmt. Einhaltung der richtigen Temperatur ist sowohl hier, wie bei den folgenden Condensationen sehr wichtig, da bei höherer Temperatur die Ausbeuten beträchtlich vermindert und dicke Oele erhalten werden, welche erst nach langem Stehen über Natronkalk zur Entfernung der letzten Spuren Eisessigs fest werden. Bei richtiger Darstellung muss die ganze Masse zum Krystallbrei erstarren. Diese Rohsäure wird auf Thon gestrichen, mit Aether ausgeschüttelt, um Spuren unveränderter Malonsäure zu entfernen, und dann aus heissem Wasser oder Eisessig umkrystallisirt. Die Säure krystallisirt schön silberglänzend und weiss; sie schmilzt unter Aufschäumen bei 189—199°. Formylmalonursäure ist schwer löslich in heissem Wasser, Eisessig und Alkohol. Die Ausbeute betrug 20 pCt. der theoretischen.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Säure ergab:

Analyse: Ber. für $C_5H_6N_2O_5$.

Procente: C 34.48, H 3.44, N 16.09.

Gef. » » 34.07, » 3.51, » 16.15.

Dass diese Säure noch die Formyl-Gruppe enthält, wurde dadurch bewiesen, dass sie nach einigem Kochen mit Kalilauge und Ansäuern

[1]) Zeitschr. f. Chem. 1868 (300).

mit verdünnter Schwefelsäure ein Destillat gab, in welchem Ameisensäure durch Silberlösung nachgewiesen werden konnte. Derselbe Nachweis konnte auch bei allen übrigen unten beschriebenen Ureïdsäuren geführt werden.

Formylmalonsaures Baryum: $(C_5H_5N_2O_5)_2Ba$, wird aus der ammoniakalischen Lösung der Säure durch Baryumchlorid als weisser Niederschlag gefällt.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{10}N_4O_{10}Ba$.

Procente: Ba 28.36.

Gef. » » 28.50.

Formylmalonursaures Silber: $C_5H_5N_2O_5Ag$ durch Fällung der concentrirten neutralen Lösung des Ammoniaksalzes mit wässriger Silbernitratlösung als weisser krystallinischer, wenig lichtempfindlicher Niederschlag erhalten. In Wassser ziemlich leicht, in Alkohol schwer löslich.

Analyse: Ber. für $C_5H_5N_2O_5Ag$.

Procente: Ag 38.43.

Gef. » » 38.65.

Formylsuccinursäure, $CO<\begin{matrix}NH\,.\,CHO\\NH\,.\,CO\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,COOH\end{matrix}$,

wie die vorige Verbindung unter Anwendung von Bernsteinsäure dargestellt. Hier kann die Temperatur bis zu der des stark siedenden Wasserbades steigen. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser liegt der Schmelzpunkt zwischen 136 — 138°. Die Säure ist im Wasser und Alkohol in der Kälte schwer, in der Wärme ziemlich leicht löslich.

Analyse: Ber. für $C_6H_8N_2O_5$.

Procente: C 38.29, H 4.25, N 14.89.

Gef. » » 38.01, » 4.59, » 14.44.

Formylsuccinursaures Silber, $C_6H_7N_2O_5Ag_5$,

weisser, krystallinischer, in Wasser ziemlich stark löslicher Niederschlag.

Analyse: Ber. für $C_6H_7N_2O_5Ag$.

Procente: Ag 36.61.

Gef. » » 36.87, 36.50.

Formylsuccinursäuremethylester,

$CO<\begin{matrix}NH\,.\,CHO\\NH\,.\,CO\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,COOCH_3\end{matrix}$

aus dem Silbersalz durch 6—8 stündiges Erhitzen mit Jodmethyl und Methylalkohol auf 100° dargestellt. Krystallisirt aus Aether in weissen Nadeln; Schmp. 63—65°.

Analyse: Ber. für $C_7H_{10}N_2O_5$.

Procente: C 41.58, H 4.95.

Gef. » » 41.36, » 5.29.

Formyloxalursäure, $CO<\begin{matrix}NH\,.\,CHO\\NH\,.\,CO\,.\,COOH\end{matrix} + 3\,H_2O$ in derselben Weise mit Oxalsäure erhalten. Sie ist in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich, dagegen schwer löslich in siedendem Alkohol; aus diesen beiden Lösungsmitteln, besonders aber aus Wasser, krystallisirt sie in prachtvollen Nadeln. Sie schmilzt unter Aufschäumen bei 175°.

Formyloxalursäure verliert das Krystallwasser bei 100° noch nicht, bei 120° dagegen unter eigener Zersetzung (s. u.). Daher wurde sie zur Analyse bei 100° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_4H_4N_2O_5 + 3\,H_2O$.

Procente: C 22.43, H 4.67, N 13.08.

Gef. » » 22.74, 22.60, » 4.90, 4.83, » 13.06.

Formyloxalursaures Baryum $CO<\begin{matrix}NH\,.\,CHO\\Nba\,.\,CO\,.\,COOba\end{matrix}$ bildet einen weissen, in Wasser nicht sehr schwer löslichen Niederschlag, der bei 100° getrocknet wurde.

Analyse: Ber. für $C_4H_2N_2O_5Ba$.

Procente: Ba 46.44, C 16.27, H 0.67,

Gef. » » 46.80, 46.67, » 16.24, 16.26, » 0.68, 0.71.

Da die Carboxylgruppe nur ein Aequivalent Baryum beansprucht, muss man wohl annehmen, dass das zweite den Wasserstoff einer der Imidgruppen ersetzt.

Formyloxalursaures Silber, $CO<\begin{matrix}NH\,.\,CHO\\NH\,.\,CO\,.\,COO\,Ag\end{matrix}$

Weisser krystallinischer Niederschlag; dieses Salz verpuffte bei andauerndem Trocknen schon bei 60—65°; es wurde daher zur Analyse im Vacuumexsiccator getrocknet, mit conc. Schwefelsäure abgeraucht und als Silberchlorid bestimmt.

Analyse: Ber. für $C_4N_2H_3O_5Ag$.

Procente: Ag 40.44.

Gef. » » 40.21, 40.25.

Wie oben erwähnt zersetzt sich Formyloxalursäure beim Trocknen bei 115—120°. Dabei spaltet sich Kohlenoxyd ab. Die rückständige Substanz war durch Kochen mit Thierkohle und mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser leicht zu reinigen. Sie krystallisirt in kleinen wasserhaltigen Säulchen, die an der Luft verwittern. Bei 100° getrocknet, verlieren sie 21.69 pCt. Wasser. Die Analyse der entwässerten Substanz entspricht der Formel der Cyanursäure.

Analyse: Ber. für $C_3O_3H_3N_3$.

Procente: C 27.90, H 2.32, N 32.55.

Gef. » » 27.77, » 2.75, » 32.72.

Der obige Wassergehalt ist der von Schabus[1]) für die krystallisirte Cyanursäure $C_3H_3N_3O_3 + 2H_2O$ ermittelte. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:

$$3\,CO{<}\begin{matrix}NH\,.\,CHO\\NH\,.\,CO\,.\,COOH\end{matrix} = 2\,C_3N_3O_3H_3 + 6\,CO + 3\,H_2O.$$

Als Cyanursäure wurde diese Substanz noch durch die Reaction gegen Kupferlösung und das Verhalten ihres Natriumsalzes identificirt.

Formylmalursaures Ammonium,

$$CO{<}\begin{matrix}NH\,.\,CHO\\NH\,.\,CO\,.\,CH(OH)\,CH_2\,.\,COONH_4\end{matrix} + H_2O.$$

Bei Anwendung von Aepfelsäure bei sonst gleichem Verfahren wurde diesmal eine Verbindung erhalten, welche als ein Ammoniumsalz betrachet werden muss. Diesen merkwürdigen Bildungsvorgang kann man sich vielleicht dadurch erklären, dass ein Theil des Formylharnstoffs gespalten wird und Ammoniak abgiebt. Das Salz krystallisirt nach zweimaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser in glänzenden, wasserklaren Tafeln, welche bei 128—130° schmelzen. Die Substanz wurde bei 95° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_6H_{11}N_3O_6 + H_2O$.
Procente: C 30.12, H 5.43,
Gef. » » 30.19, 30.12, 30.12, » 5.27, 5.23, 5.47,
Ber. Procente: N 17.56,
Gef. » » 16.8, 17.00, 17.38.

Zur besseren Charakterisirung dieses Ammoniumsalzes wurden folgende Derivate hergestellt.

Formylmalursaures Silber, $CO{<}\begin{matrix}NH\,.\,CHO\\NH\,.\,CO\,.\,CH(OH)\,.\,CH_2\,.\,COOAg,\end{matrix}$

durch Fällung der neutralen Lösung des Ammoniaksalzes mit wässriger Silbernitratlösung erhalten; das Salz ist wenig lichtempfindlich. Bei 65—70° getrocknet ergab es

Analyse: Ber. für $C_6H_7N_2O_6Ag$.
Procente: Ag 34.72.
Gef. » » 35.50, 35.08.
Procente: C 23.15, H 2.25, N 9.00.
Gef. » » 22.84, » 2.59, » 8.43.

Formylmalursäure, $CO{<}\begin{matrix}NH\,.\,CHO\\NH\,.\,CO\,.\,CH(OH)\,.\,CH_2\,.\,COOH.\end{matrix}$

Zur Darstellung der freien Formylmalursäure wurde das oben beschriebene Silbersalz unter Wasser oder Alkohol mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Filtrat vom Ag_2S, im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure eingedunstet, ergab ein dickflüssiges Oel, das nicht zum Erstarren zu bringen war. In Wasser ist dasselbe schon

[1]) J. 1854, 375.

in der Kälte in allen Verhältnissen löslich. Im Vacuumexsiccator getrocknet, ergab es die Zahlen der Formylmalursäure.

Analyse: Ber. für $C_6H_8N_2O_6$.

Procente: C 35.29, H 3.92, N 13.72.

Gef. » » 34.91, » 4.34, » 14.05.

In wässriger Lösung mit einem Molekül Ammoniak zusammengebracht, ergab sie wieder das ursprüngliche Ammoniumsalz in schönen wasserklaren Tafeln, die bei 95° getrocknet, ergaben.

Analyse: Ber. für $C_6H_{13}N_3O_7$.

Procente: C 30.12, H 5.43, N 17.56.

Gef. » » 29.77, » 5.66, » 17.80.

Formylracemursäure,

$$CO<\begin{matrix}NH\,.\,CHO\\NH\,.\,CO\,.\,CH(OH)\,.\,CH(OH)\,.\,COOH\end{matrix} + H_2O,$$

nach derselben Methode, wie die vorhergehenden Säuren mit Traubensäure dargestellt. Die nach dem Erkalten erstarrte Mischung wurde auf Porzellan abgesaugt und dann aus heissem Wasser mehrmals umkrystallisirt. Die Säure krystallisirt in glänzenden, lang ausgezogenen Tafeln und schmilzt bei 256° (u. Z.); sie ist in kaltem Wasser und Alkohol löslich, unlöslich in Aether. Die Substanz ist schwer verbrennlich und wurde daher mit Bleichromat verbrannt.

Analyse: Ber. für $C_6N_2H_{10}O_8$.

Procente: C 30.25, H 4.20, N 11.76.

Gef. » » 29.85, » 4.50, » 11.49.

Das Krystallwasser liess sich nicht bestimmen, da es bei 120° noch nicht entweicht; bei höherer Temperatur bräunt sich die Substanz.

Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule zu Berlin.

---

376. C. Liebermann und G. Cybulski: Nachträgliches zum Cuskhygrin.

(Eingegangen am 30. Juli.)

Es erschien uns schon früher sehr auffallend[1]), dass das hochsiedende Cuskhygrin bei seiner ausgesprochenen Klassenähnlichkeit mit dem niedrig siedenden Hygrin (Hygrin I) im Gegensatz zu diesem bei der Oxydation mit Chromsäure keine oder nur zweifelhafte Spuren von Hygrinsäure geben wollte. Unsere frühere Angabe hat sich nun jetzt insofern als irrthümlich erwiesen, als auch Cuskhygrin bei der Oxydation beträchtliche Mengen Hygrinsäure liefert, wenn man nur die

[1]) Diese Berichte 28, 578.

relative Chromsäuremenge, sowie deren Concentration, gegen früher stark vermehrt. Wir waren auf diese Nothwendigkeit früher nicht gekommen, weil auch bei den damaligen Mengenverhältnissen am Schluss der Reaction noch recht beträchtliche Mengen Chromsäure unverändert bleiben. Wahrscheinlich ist diese grosse Steigerung der Oxydation hier erforderlich, um einen Theil der öligen Nebensubstanzen zu zerstören, welche sonst das hygrinsaure Kupfer an der Ausscheidung behindern. In der That wurde auch jetzt noch, neben der Hygrinsäure, eine ziemliche Menge derartiger öliger Substanz gewonnen, welche vielleicht eine zweite Säure ist. Dieselbe krystallisirt allmählich, ist aber sehr hygroskopisch und noch nicht rein erhalten worden.

Zur Oxydation des Cuskhygrins auf Hygrinsäure wurden zweckmässig folgende Verhältnisse benutzt: 50 g reines Cuskhygrin, in 1 L Wasser gelöst, werden mit einer auf einmal zugesetzten Mischung von 230 g reiner Chromsäure und 340 g reiner Schwefelsäure in $1\frac{1}{2}$ L Wasser 7 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Im Uebrigen wurde wie früher (l. c. S. 580) verfahren. Das hygrinsaure Kupfer war nach dem Absaugen auf Porzellanthon sogleich hübsch krystallisirt und sehr rein. Seine Menge betrug für 50 g angewendeter Base 8—9 g. Sie erreicht daher die vom Hygrin I erhältliche Ausbeute (15—16 g) nicht; da aber Cuskhygrin leichter und in reinerem Zustande zugänglich ist als Hygrin I, so bietet die Darstellung von Hygrinsäure aus Cuskhygrin bisweilen Vortheile dar.

Das Cuskhygrin ist demnach wie das Hygrin ein Methylpyrrolidinderivat.

---

377. P. Petrenko-Kritschenko und E. Arzibascheff: Ueber den Einfluss der Substitution auf den Gang einiger Reactionen.

(Eingegangen am 30. Juli.)

Einer von uns hat gezeigt, dass Acetondicarbonsäureester, ein Derivat des Acetons, mit Aldehyden ringförmige Verbindungen liefert, nämlich substituirte Tetrahydropyrone[1]). Der Einfluss der Substitution auf die Ringbildung bei der Condensation der Ketone mit Aldehyden wurde später auch am Diäthylketon beobachtet[2]). Man ist also berechtigt, den Satz für begründet zu halten, dass bei einigen Substituenten die Reaction der Ketone mit Aldehyden cyclische Verbindungen liefert.

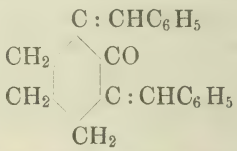
[1]) Diese Berichte 29, 994.

[2]) Diese Berichte 29, 1352: Vorländer und Hobohm.

Um so interessanter war es, die letzte Abhandlung von Wallach[1]) zu lesen, in welcher der Verfasser zeigt, dass cyclische Ketone mit Aldehyden ebenso reagiren wie nicht substituirtes Aceton und Verbindungen des ungesättigten Typus geben. Diesen Unterschied unserer Versuche von denen Wallach's kann man erklären entweder durch die stereochemische Schwierigkeit, für eine cyclische Verbindung einen anderen Tetrahydropyronring zu bilden, an dem drei Kohlenstoffe des ersten Ringes theilnehmen sollen; oder es zeigt sich hier der Unterschied zwischen fetten und cyclischen Resten, wofür man in der Literatur manche Anzeichen finden kann.

Es war von Interesse, mit den von Wallach erhaltenen Producten der Condensation zweier Moleküle Aldehyd mit cyclischen Ketonen dieselben Versuche zu vollführen, mit welchen einer von uns beschäftigt ist[2]), nämlich die Versuche, um die Abänderung zu bestimmen, die Ketonreactionen durch Substitution erleiden. Da wir mit den von Wallach beschriebenen Verbindungen nicht arbeiten konnten, so haben wir eine Verbindung von derselben Klasse aus Hexamethylenketon, das wir der Freundlichkeit des Hrn. N. Zelinsky verdanken, und Benzaldehyd dargestellt.

Das mittels Natriumäthylat erhaltene Condensationsproduct



bildet gelbe, in Alkohol schwer lösliche, bei 117° schmelzende Krystalle.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{18}O$.

Procente: C 87.6, H 6.6.

Gef. » » 87.4, » 6.8.

Ueber die Ketonreactionen dieser Verbindung werden wir später berichten.

Jetzt wollen wir zum Hauptziele dieser Mittheilung übergehen. Dimethyl- und Diäthylacetondicarbonsäureester reagiren mit Aldehyden unter normalen Bedingungen sehr schwer oder gar nicht. Wir sättigten das Gemisch dieser Aether und Benzaldehyd mit Salzsäure und bemerkten auch bei langem Stehen keine Wasserbildung. Als nachher das Gemisch in vacuo destillirt wurde, haben wir fast die ganze Menge Benzaldehyd und disubstiuirten Aether wieder zurückbekommen; es blieb im Rückstande nur sehr wenig der höher siedenden Producte. Nicht so überzeugend verläuft die Reaction mit Acetaldehyd; beim Destilliren in vacuo bleibt, nach dem Uebergange des grössten Theils der Zersetzungsproducte des Aldehyds und unveränderter disubstituirter

[1]) Diese Berichte 29, 1595. [2]) Ann. d. Chem. 289, 52.

Aether, eine mehr bemerkbare Quantität der höher siedenden Producte. Jedenfalls aber bleibt der scharfe Unterschied zwischen der Reactionsfähigkeit der disubstituirten Acetondicarbonsäureester und der nicht substituirten ganz klar ausgedrückt, da die letzteren unter denselben Bedingungen ziemlich gute Ausbeute an Condensationsproducten geben.

Dass hier die Ursache nicht an dem grösseren Molekulargewichte liegt, geht aus dem Vergleiche mit dem Isobutyläther der Acetondicarbonsäure hervor. Diesen Isobutyläther haben wir durch Sättigen eines Gemisches der Componenten mit Salzsäure erhalten. Er siedet bei 220° bei 120 mm.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{22}O_5$.

Procente: C 60.4, H 8.5.

Gef. » » 59.2, » 8.5.

Das Molekulargewicht dieses Aethers ist dem des Diäthylacetondicarbonsäureäthylesters gleich und grösser als das des Dimethylacetondicarbonsäureesters, und doch reagirt er leicht mit Aldehyden.

Wird ein Gemisch des Aethers und Benzaldehyd mit Salzsäure gesättigt, so geht die Reaction leicht unter Wasserabspaltung vor sich. Etwas näher ist die Reaction mit Acetaldehyd untersucht. Ein Gemisch von 2 Mol. Acetaldehyd und Isobutyläther wurde mit Salzsäure gesättigt und 12 Stunden stehen gelassen. Das dicke Oel wurde mit Wasser und Soda gewaschen und nach dem Trocknen im Vacuum destillirt. Es geht ein Product mit dem Sdp. 218—223° bei 60 mm über, das mit Eisenchlorid eine tiefrothe Färbung giebt.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{28}O_6$.

Procente: C 62.2, H 8.5.

Gef. » » 62.5, » 8.5.

Die Analyse macht für den Körper die Formel:

$$C_4H_9.CO_2.\dot{C}H.CO.\dot{C}H.CO_2C_4H_9$$
$$CH_3.CH.O.CH.CH_3$$

am wahrscheinlichsten und wir schlagen diese vorläufig vor.

Wenn wir das eben bewiesene Fehlen der Reaction zwischen Aldehyden und disubstituirten Acetondicarbonsäureestern mit dem früher gezeigten Aldolgange dieser Reaction zusammenstellen, so ist es klar, dass man die Erklärung dieser Thatsachen nur in den stereochemischen Einflüssen suchen kann, mit deren Erforschung jetzt Bischoff, V. Meyer u. A. beschäftigt sind. Auf diese stereochemischen Einflüsse muss man auch die analogen Thatsachen in der Ketongruppe zurückführen. So constatirt u. A. Wallach, dass cyclische Ketone nur dann mit Aldehyden reagiren, wenn sie eine der Carbonylgruppe benachbarte Methylengruppe besitzen, und doch ist der Aldoltypus dieser Reaction ausser Zweifel. Zu Gunsten der stereochemischen Erklärung spricht der Umstand, dass im Gegensatz zu Aldehyden das Aceton sich mit cyclischen Ketonen sehr langsam und unvollständig condensirt. Die fetten Säuren

verhalten sich anders, indem mit Aldehyden nicht nur primäre, sondern auch secundäre Säuren reagiren. Dieser Unterschied zwischen Ketonen und Säuren erklärt sich durch den schwächeren Einfluss der Carboxyle auf das benachbarte Kohlenstoffatom, doch giebt sich der stereochemische Einfluss auch hier kund in minderer Stabilität der Reactionsproducte $R.C<\begin{matrix}H\\OH\end{matrix}.C<\begin{matrix}r\\r\end{matrix}CO_2H$.

Der oben beschriebene Isobutylacetondicarbonsäureester ist mit dem Aethyläther der Tetramethylacetondicarbonsäure isomer, von dem es bewiesen ist, dass einige seiner Ketonreactionen gedämpft sind. Es war von Interesse, diese Reactionen auch hier zu verfolgen.

Der Isobutyläther reagirt mit Phenylhydrazin ebenso leicht, wie der nicht substituirte Acetondicarbonsäureäthylester. Beim Vermischen der Reagentien erwärmt sich das Gemisch beträchtlich (bis 40°) und wird Wasser abgespalten.

Ebenso leicht reagirt Isobutyläther mit Phosphorpentachlorid. Schon in der Kälte geht die Reaction heftig vor sich unter Entwicklung von Salzsäure; auf dem Wasserbade ist die Reaction in einigen Minuten beendet. Die Analyse des mit Wasser gewaschenen und getrockneten Oels ergab 17.2 pCt. Chlor, was einem Gemisch von Mono- und Dichlorproduct entspricht.

Der Chloräther wird leicht durch Salzsäure verseift; die saure Lösung krystallisirt beim Abdampfen zu nadelförmigen Krystallen der β-Chlorglutaconsäure.

Damit ist wieder einmal bewiesen, dass die schwache Reactionsfähigkeit der tetrasubstituirten Acetondicarbonsäureester nur durch den hohen Grad der Substitution zu erklären ist — also durch den stereochemischen Einfluss.

Odessa, Universität.

---

378. M. Scholtz: Ueber Bebirin.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]
(Eingegangen am 31. Juli.)

Im Jahre 1843 untersuchte Maclagan[1]) die Rinde eines im britischen Guyana heimischen Baumes, Nectandra Rodici, welche als Heilmittel gegen die intermittirenden Fieber dieser Colonie in Gebrauch sein sollte. Maclagan fand in derselben zwei Körper basischer Natur, von denen er den einen, Sepeerin, nur als braunen, harzartigen

[1]) Ann. d. Chem. 48, 106.

Körper isoliren konnte, während er den andern als amorphes, gelbes Pulver erhielt.

Diese Substanz nannte er Bebeerin, da der Baum, von dem sie stammte, den Namen Bebeerubaum führte. Die Schreibweise Bebeerin ist von denjenigen, die sich nach Maclagan mit diesem Körper beschäftigten, beibehalten worden, doch findet sich in einigen Lehrbüchern auch der Name Bebirin, der auch hier angewendet werden soll. Maclagan schlug in einer späteren, gemeinsam mit Tilley ausgeführten Arbeit[1]) vor, zur Trennung des Bebirins von Gerbstoff, welcher ihm hartnäckig anhafte, das aus der schwefelsauren Lösung durch Ammoniak gefällte Alkaloïd mit Bleihydroxyd zu mischen und die Mischung mit absolutem Weingeist auszuziehen. Für die so gewonnene Base stellte er die Formel auf: $C_{35}H_{20}NO_6$ (C = 6).

Mit demselben Gegenstande beschäftigte sich später v. Planta[2]), der, da das von Maclagan eingeschlagene Verfahren noch keine völlige Abscheidung des Gerbstoffes gestattete, dadurch eine innigere Mischung des Alkaloïds mit Bleihydroxyd zu erzielen suchte, dass er das Bebirin in Essigsäure löste, die Lösung mit essigsaurem Blei versetzte und so lange Kalilauge hinzufügte, als noch ein Niederschlag von Bebirin-Bleihydroxyd entstand, der nach dem Trocknen mit Aether extrahirt wurde. Dem so gewonnenen weissen, amorphen Pulver schrieb v. Planta die Formel $C_{19}H_{21}NO_3$ zu.

Einige Jahre später untersuchte Walz[3]) die chemischen Bestandtheile von Buxus sempervirens, dessen Rinde und Blätter damals als Heilmittel gegen das Wechselfieber empfohlen wurden. Im Buxbaum hatte zuerst Fauré[4]) ein Alkaloïd, das Buxin, nachgewiesen, welches Walz als ein gelbliches, amorphes Pulver erhielt, und das er als identisch mit Bebirin erkannte. Schliesslich wurde noch das Alkaloïd einer dritten Pflanze mit Bebirin identificirt, nämlich das von Wiggers[5]) in der Wurzel von Cissampelos Pareira aufgefundene Pelosin, für welches Bödeker[6]) die Zusammensetzung $C_{18}H_{21}NO_3$ ermittelte, während Flückiger[7]) seine Identität mit Bebirin und Buxin feststellte. Alle die genannten Forscher betonen die leichte Veränderlichkeit des Alkaloïds, sowie seine Unfähigkeit, zu krystallisiren oder krystallisirte Salze zu bilden.

Heute kommt unter dem Namen Bebeerinum purum ein braunes Pulver in den Handel, das nur zum kleinsten Theil aus der reinen Base besteht und in der Hauptmasse jedenfalls Oxydationsproducte

---

[1]) Ann. d. Chem. **55**, 105. [2]) Ann. d. Chem. **77**, 333.
[3]) Neues Jahrbuch d. Pharm. **12**, 302 u. **14**, 15.
[4]) Journ. de Pharm., Juillet 1830.
[5]) Ann. d. Chem. **33**, 81. [6]) Ann. d. Chem. **69**, 54.
[7]) N. Jahrb. d. Pharm. **31**, 257.

derselben darstellt. Hieraus kann man das Bebirin in ziemlich reinem Zustande durch Extraction mit Aether gewinnen, die aber zur völligen Erschöpfung der Masse sehr lange fortgesetzt werden muss, da das Alkaloïd, welches hierbei als ein gelbliches Pulver gewonnen wird, in Aether nur wenig löslich ist. Hingegen löst es sich mit Leichtigkeit in Alkohol, um sich beim Verdunsten desselben wieder in amorphem Zustande abzuscheiden. Ebenso verhält es sich gegen Chloroform und Aceton. Bei den Versuchen, ein geeignetes Lösungsmittel zu finden, aus welchem das Alkaloïd in krystallisirtem Zustande gewonnen werden kann, stellte es sich heraus, dass dasselbe ein eigenthümliches Verhalten gegenüber dem Methylalkohol zeigt. Es löst sich in demselben, ebenso wie in Aethylalkohol, schon in der Kälte mit Leichtigkeit auf, während sich aber aus der äthylalkoholischen Lösung das Alkaloïd erst beim Verdunsten in amorphem Zustande wieder abscheidet, beginnt in der methylalkoholischen Lösung nach kaum einer Minute eine lebhafte Krystallausscheidung, sodass die Flüssigkeit nach kurzer Zeit in einen Krystallbrei verwandelt ist. Die Krystalle stellen kleine, glasglänzende, völlig farblose Prismen dar, während die braun gefärbte Mutterlauge sämmtliche Unreinigkeiten enthält, die dem amorphen Bebirin noch beigemengt waren. Die nächstliegende Vermuthung, dass der krystallisirte Körper Krystallalkohol enthalte, bestätigte sich nicht. Vielmehr lässt sich derselbe bis über 200° ohne Veränderung erhitzen und giebt Analysenzahlen, welche scharf auf die von Bödeker und Flückiger für Bebirin aufgestellte Formel $C_{18}H_{21}NO_3$ stimmen.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{21}NO_3$.

Procente: C 72.24, H 7.02, N 4.68.

Gef. » » 72.27, 72.17, » 7.07, 7.31, » 4.82.

Der Körper stellt mithin eine krystallisirte Modification des Bebirins dar, welche ganz andere physikalische Eigenschaften zeigt, als das amorphe Alkaloïd. Während dieses bei 180° schmilzt, liegt der Schmelzpunkt des krystallisirten Körpers bei 214°. Das amorphe Bebirin löst sich in Aethylalkohol mit grosser Leichtigkeit, das krystallisirte hingegen ist darin schwer löslich. Auch in Methylalkohol löst es sich selbst beim Kochen nur wenig. Aus beiden Alkoholen scheidet es sich beim Erkalten wieder in krystallisirtem Zustande aus. Ganz anders verhält es sich gegen Aceton und Chloroform. In diesen löst es sich in reichlicher Menge, um beim Verdunsten des Lösungsmittels in amorphem Zustande zurückzubleiben, und zeigt dann wieder den niedrigen Schmelzpunkt. Die eigenthümliche Wirkung des Methylalkohols zeigt sich noch deutlicher, wenn man das amorphe Alkaloïd in Aethylalkohol löst und einige Tropfen Methylalkohol hinzufügt. Die Krystallausscheidung geht dann bedeutend langsamer vor sich, aber schliesslich wird alles Bebirin in den krystallisirten

Zustand übergeführt. Lässt man die salzsaure Lösung des krystallisirten Bebirins verdunsten, so hinterbleibt auch das salzsaure Salz in krystallisirtem Zustande, und zwar in sehr kleinen, büschelförmig zusammenstehenden Nadeln, die bei 259—260° schmelzen. Hingegen konnten die Metalldoppelsalze bisher nicht krystallisirt erhalten werden.

Das Verhalten der Base gegen salpetrige Säure liess erkennen, dass das Stickstoffatom ein tertiäres ist. Dementsprechend bildet sie, mit Methylalkohol und Jodmethyl mehrere Stunden auf 100° erhitzt, ein Jodmethylat, welches in feinen, seidenglänzenden Nadeln krystallisirt und bei 268—270° schmilzt.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{21}NO_3 . CH_3J$.

Procente: C 51.70, H 5.44, J 28.79.

Gef. » » 51.46, » 5.59, » 28.64.

Zur Feststellung der Natur der Sauerstoffatome des Bebirins wurde dasselbe mehrere Stunden mit Salzsäure im geschlossenen Rohre erhitzt, doch fand hierbei die Bildung von Chlormethyl oder Chloräthyl nicht statt. Die Löslichkeit des Alkaloïds in Natronlauge machte es wahrscheinlich, dass dasselbe eine Hydroxylgruppe von Phenolnatur enthält, doch war die Darstellung einer Acetyl- und Benzoylverbindung wegen der leichten Zersetzlichkeit des Alkaloïds nicht ohne Schwierigkeiten. Wird dasselbe längere Zeit mit Essigsäureanhydrid erwärmt, so entsteht ein weisser, amorpher Körper, der keine basischen Eigenschaften mehr besitzt, sich weder in Säuren, noch in Alkalien, sehr leicht aber in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln löst. Derselbe konnte bisher nicht in einheitlichem Zustande erhalten werden, sondern gab bei wiederholter Darstellung stets verschiedene Analysenzahlen. Die Darstellung einer Acetylverbindung gelingt aber, wenn man das krystallisirte Bebirin in Essigsäureanhydrid löst und nur kurze Zeit auf 40—50° erwärmt. Man erhält dann eine bei 147—148° schmelzende Verbindung, die sich nicht mehr in Natronlauge, aber mit Leichtigkeit in Säure löst und, wie die Analyse zeigt, ein Monoacetylderivat des Bebirins darstellt.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{20}NO_3 . CO CH_3$.

Procente: C 70.38, H 6.74.

Gef. » » 70.28, » 6.78.

Auch die Benzoylverbindung konnte nicht auf dem gewöhnlichen Wege hergestellt werden, da beim Behandeln des Bebirins mit Natronlauge und Benzoylchlorid stets chlorhaltige Producte erhalten wurden. Erwärmt man aber das Alkaloïd einige Zeit mit Benzoësäureanhydrid bis zum Schmelzen des Gemisches, so erhält man eine bei 139—140° schmelzende Monobenzoylverbindung.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{20}NO_3 . CO C_6H_5$.

Procente: C 74.44, H 6.20, N 3.46.

Gef. » » 74.19, » 6.36, » 3.43.

Demnach gehört eins der drei Sauerstoffatome des Bebirins einer Hydroxylgruppe an. Eine Aldehyd- oder Ketongruppe konnte nicht nachgewiesen werden. Ebenso wenig gelang eine Spaltung des Alkaloïds durch Erwärmen mit wässrigen Alkalien. Der Versuch, durch Oxydation zu gut charakterisirten Abbauproducten zu gelangen, scheiterte anfangs an der ausserordentlich grossen Empfindlichkeit des Alkaloïds gegen Oxydationsmittel. Beim Erwärmen selbst mit verdünnter Salpetersäure wird ein Körper saurer Natur in braunen, amorphen Flocken gefällt, durch übermangansaures Kali und Chromsäure wird die Base vollständig zerstört. Schliesslich gelang es durch Einwirkung von Ferricyankalium in alkalischer Lösung ein einheitliches Oxydationsproduct zu erhalten. Die Base wurde in Natronlauge gelöst und mit Ferricyankalium versetzt. Nach mehrstündigem Stehen wurde durch Zusatz von Chlorammonium ein gelber Körper basischer Natur ausgefällt, der, aus Alkohol, in dem er schwer löslich ist, umkrystallisirt, oberhalb 260° verkohlt, ohne zu schmelzen. Wie die Analyse zeigt, ist der Körper durch Entziehung von 2 Atomen Wasserstoff und Eintritt eines Atoms Sauerstoff aus Bebirin entstanden:

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{19}NO_4$.

Procente: C 69.00, H 6.07, N 4.47.

Gef. » » 69.07, 68.88, » 6.30, 6.28, » 4.48.

Das Bebirin ist optisch activ, und zwar dreht es den polarisirten Lichtstrahl stark nach links. Die Drehung einer 1.6procentigen absolut alkoholischen Lösung von 28° betrug im Decimeterrohr —3.835, woraus sich berechnet $[\alpha]_D = -298$.

---

379. Clemens Montemartini: Ueber Dimethyl-2-3-pentandisäure (α-β-Dimethylglutarsäure).

(Eingegangen am 3. August.)

In einem in den »Rendiconti dell' Accademia dei Lincei« erschienenen Aufsatz[1]) habe ich gezeigt, dass man bei der Einwirkung des Natriummethylmalonsäureesters auf den Ester der γ-Chlorbuttersäure zwei Säuren erhält, von welchen die eine fest, krystallinisch, mit dem Schmelzpunkte bei 63° war und als α-Methyladipinsäure charakterisirt wurde (welche vor einiger Zeit von Perkin auf anderem Wege erhalten worden war[2])), die andere dagegen war flüssig und konnte nicht zum Krystallisiren gebracht werden.

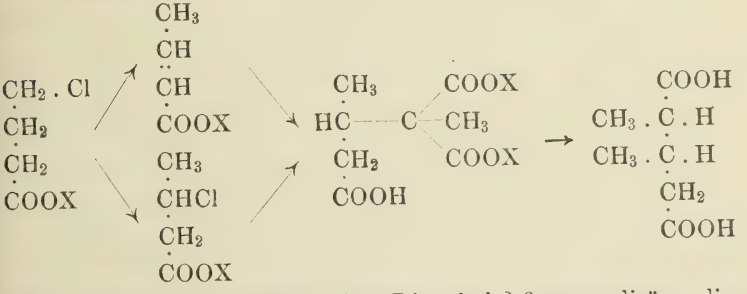
---

[1]) Vol. IV, 110. [2]) Chemiker-Ztg. 1895, 115.

Ich habe damals versucht, eine Säure in die andere umzuwandeln; aber, da sie unter dem Einfluss der verschiedenen Reagentien, welche dazu gewöhnlich angewendet werden (wie Salzsäure und Acetylchlorid), unverändert blieben, habe ich geschlossen, dass sie nicht stereoisomer sein könnten.

Um die Bildung dieser zwei Säuren zu erklären, könnte man am einfachsten und wahrscheinlichsten annehmen, dass das Chlor der γ-Chlorbuttersäure sich bei der Reaction als Salzsäure abspalte, um eine instabile β-γ-Crotonsäure zu geben, die sich sofort entweder in α-β-Crotonsäure oder in β-Chlorbuttersäure umwandeln würde, welche beiden durch successive Condensation mit Natriummalonsäureester eine der Methyladipinsäure isomere α-β-Dimethylglutarsäure geben könnten.

Die folgenden Formeln erklären diese Umwandlungen.



Ich habe deshalb versucht, diese Dimethyl-2-3-pentandisäure direct zu erhalten, und bin dabei so verfahren, wie in den folgenden Gleichungen angegeben ist.

1. $CH_3 . CO . \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} . CH_2 . COOC_2H_5 + HCN$

$$= CH_3 . C\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown CN \end{matrix} \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} . CH_2 . COOC_2H_5.$$

2. $CH_3 . \overset{\overset{OH}{|}}{\underset{\underset{CN}{|}}{C}} - \underset{\underset{CH_3}{|}}{C} . CH_2 . COOC_2H_5 + 2H_2O$

$$= CH_3 . \overset{\overset{OH}{|}}{\underset{\underset{COONH_4}{|}}{C}} \text{———} \underset{\underset{CH_3}{|}}{C} . CH_2 . COOC_2H_5.$$

3. $CH_3 . \overset{\overset{OH}{|}}{\underset{\underset{COONH_4}{|}}{C}} \text{———} \underset{\underset{CH_3}{|}}{C} . CH_2 . COOC_2H_5 + 3HJ$

$$= CH_3 . \underset{\underset{COOH}{|}}{CH} \text{———} \underset{\underset{CH_3}{|}}{C} . CH_2 . COOH + NH_4J + JC_2H_5 + H_2O + J.$$

Der β-Methyllävulinsäureester wurde durch Methylirung des Condensationsproductes des Acetessigesters und des Chloressigesters und nachherige Hydrolyse mit Salzsäure dargestellt, indem man den von Bischoff, Rach und Fittig angegebenen Maassregeln folgte[1]).

Zu 20 g Methyllävulinsäureester werden 8.3 g Cyankalium hinzugegeben und in der mit Eis abgekühlten Mischung 24 g concentrirter reiner Salzsäure zutropfen lassen. Man schüttelt die Mischung während 24 Stunden und nach dieser Zeit scheidet man durch Wasser das wie Nitrile riechende ölige Reactionsproduct ab. Dies wird sogleich mit Alkohol und gasförmiger Salzsäure verseift; man entfernt dann durch Destillation den überschüssigen Alkohol, giebt zu dem Rückstande Wasser zu und extrahirt mit Aether. Aus diesem erhält man ca. 14 g eines Oeles, welches aus α-β-Dimethyl-α-oxyglutarsäureester besteht.

Ich habe den Ester und die zugehörige Säure nicht näher untersucht, sondern wandelte ihn gleich in Dimethylglutarsäure um, indem ich ihn während 6 Stunden mit dem dreifachen Volum bei 127° siedender Jodwasserstoffsäure erhitzte. Durch Extrahiren mit alkoholfreiem Aether konnte ich aus der Mischung die gesuchte Säure erhalten.

Dieselbe stellt eine syrupöse, leicht braun gefärbte Flüssigkeit dar. Aus ihr schieden sich im Vacuum nach einigen Tagen einige Kryställchen aus, deren Menge auch nach monatlichem Stehen nicht mehr zunahm. Der aus dem flüssigen durch Vacuumfiltration getrennte feste Theil krystallisirt aus heissem Benzol sehr gut, schmilzt bei 97° und hat sich bei der Analyse als Glutarsäure erwiesen.

Analyse: Ber. für $C_5O_4H_8$.

Procente: C 45.45, H 6.06.
Gef. » » 45.22 » 6.38.

Vor der genauen Untersuchung dieser Krystalle war ich der Meinung, dass sie aus bei 76° schmelzender α-Methylglutarsäure bestehen könnten, da wie Fittig[2]) bemerkt hat, die vollständige Methylirung des Acetobernsteinsäureesters, welcher mir zur Darstellung des Methyllävulinsäureäthers gedient hat, sehr schwer gelingt, so dass letzterer mit etwas Lävulinsäureester verunreinigt sein konnte. Die Anwesenheit der Glutarsäure kann ich dagegen nur Zersetzungsproducten der Destillation des Methyllävulinsäureäthers zuschreiben, analog denen, welche Wolff[3]) für den Lävulinsäureester nachgewiesen hat.

Die flüssige Säure destillirt im Vacuum bei ca. 200°, aber es war nicht möglich, den Siedepunkt genau zu bestimmen, weil sie sich

[1]) Fittig, Ann. d. Chem. **216**, 36. — Bischoff und Rach, ebend. **234**, 36. — Bischoff, ebend. **266**, 331.

[2]) loc. cit. [3]) Ann. d. Chem. **229**, 249.

dabei zum Theil in Anhydrid verwandelt. Durch Destillation kann man sie nicht entfärben, wohl aber durch Kochen der wässrigen Lösung des Kaliumsalzes durch Thierkohle. Die daraus erhaltene Säure wird auch nach monatlichem Stehen im Vacuum über Paraffin und Schwefelsäure nicht fest und zeigte bei der Verbrennung eine der Dimethylglutarsäure entsprechende Zusammensetzung.

Analyse: Ber. für $C_7O_4H_{12}$.

Procente: C 52.50, H 7.50.

Gef. » » 52.15, » 7.83.

Behandelt man die wässrige Lösung der Säure mit Kalkmilch und entfernt den Ueberschuss, so erhält man durch Concentriren der wässrigen Lösung eine gummiartige Masse, welche im Vacuum allmählich krystallinisch wird. Aus der wässrigen Lösung dieses Calciumsalzes wird durch Silbernitrat ein grau-weisses, krystallinisches, in kochendem Wasser etwas lösliches Silbersalz erhalten.

Analyse: Ber. für $C_7O_4H_{10}Ag_2$.

Procente: Ag 57.75.

Gef. » » 57.91

Wie ich schon bemerkt habe, geht die Säure bei der Destillation im Vacuum zum Theil in das Anhydrid über. Dasselbe erhält man ziemlich leicht durch Kochen der Säure mit Acetylchlorid. Es ist flüssig und krystallisirt auch nach längerem Verweilen im Exsiccator nicht. Wasser regenerirt die Säure wieder. Auch die nach Auwers' Vorschrift[1]) dargestellte Anilsäure ist dickflüssig und geht beim kurzen Erhitzen auf 200° unter Wasserabgabe in ein ebenfalls öliges Anilid über.

Der Vergleich der aus Methyllävulinsäureester dargestellten α-β-Dimethylglutarsäure mit derjenigen, welche bei der Einwirkung des γ-Chlorbuttersäureesters auf Natriummethylmalonsäureester erhalten wird, hat die völlige Identität erwiesen.

Ich möchte nur auf das Flüssigsein der α-β-Dimethylglutarsäure hinweisen, während alle anderen Säuren dieser Reihe fest und krystallinisch sind.

Auf einem analogen synthetischen Weg habe ich versucht, auch trimethylirte Glutarsäuren darzustellen, indem ich vom β-β- oder vom α-β-Dimethyllävulinsäureester ausging. Aber darüber werde ich später berichten.

Rom. Pharmaceutisch-toxikologisches Institut.

[1]) Ann. d. Chem. 285, 226.

380. Emil Fischer: Ueber das Phenyloxyindol und die Nitrosobenzoësäure.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 1. August.)

Unter dem Namen Phenylindoxyl haben Hütz und ich vo einiger Zeit ein Indolderivat beschrieben[1]), welches aus dem Oxin des Benzoïns durch Wasserabspaltung entsteht, und welches uns di Formel:

$$C_6H_5 . C = C . OH$$
$$\quad\quad | \quad\quad | $$
$$\quad HN - C_6H_4$$

zu haben schien.

Obschon dieselbe mit der Entstehung und dem Verhalten de Körpers wohl in Einklang gebracht werden kann, so sind mir doc nachträglich Zweifel an ihrer Richtigkeit gekommen, besonders, nach dem A. Reissert eine Oxyindolcarbonsäure kennen gelehrt hat[2]) in welcher das Hydroxyl an Stickstoff gebunden ist, und welch ebenso leicht, wie unsere Verbindung durch Reduction in das ent sprechende Derivat des Indols übergeht. Allerdings fehlt de Reissert'schen Verbindung ebenso wie den Carbonsäuren des Indols die Fichtenspahnreaction; da aber L. Knorr nachgewiesen hat[3]), dass Pyrrolderivate des Hydroxylamins existiren, welche die Färbung des Fichtenholzes sehr stark zeigen, so würde das Auftreten der gleichen Erscheinung bei unserer Verbindung nicht beweisen, dass sie das Hydroxyl an Kohlenstoff gebunden enthält. Für das sogenannte Phenylindoxyl muss deshalb neben der oben angeführten Formel noch die folgende in Betracht gezogen werden:

$$C_6H_5 . C = CH$$
$$\quad\quad | \quad\quad | $$
$$HO . N - C_6H_4;$$

und da die bisher bekannten Thatsachen weder für die eine, noch für die andere streng beweisend sind, so scheint es mir zweckmässig, den älteren Namen Pr_2-Phenylindoxyl durch die anspruchslosere Bezeichnung: Pr_2-Phenyloxyindol, welche für beide Formeln passen würde, zu ersetzen.

Ich hatte gehofft, die vorliegende Frage durch Oxydation der Verbindung mit Permanganat entscheiden zu können, da Reissert gezeigt hat, dass seine *n*-Oxyindolcarbonsäure auf diesem Wege in Azoxybenzoësäure übergeführt wird, und darin eine Stütze für seine Auffassung erblickte. In der That liefert das Pr_2-Phenyloxyindol bei der Behandlung mit Permanganat die noch unbekannte *o*-Nitroso-

[1]) Diese Berichte 28, 585. [2]) Diese Berichte 29, 639.
[3]) Ann. d. Chem. 236, 301.

benzoësäure, aber die Bedeutung dieser Thatsache wird abgeschwächt durch die Beobachtung, dass gleichzeitig Benzoylanthranilsäure entsteht. Da die letztere nun von Döbner und Miller auch durch Oxydation des Phenylchinolins erhalten wurde[1]), so ist klar, dass bei dem Phenyloxyindol aus dem Verlauf der Oxydation kein sicherer Schluss auf die An- oder Abwesenheit einer sauerstoffhaltigen Gruppe am Stickstoff gezogen werden kann. Die Entscheidung zwischen den beiden oben angeführten Formeln bleibt deshalb weiteren Versuchen vorbehalten.

Oxydation des Pr_2-Phenyloxyindols.

9.5 g fein gepulverte Substanz werden in 100 ccm 5 procentiger Natronlauge durch Schütteln gelöst, wobei in Folge der Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs eine dunkle Färbung der Flüssigkeit eintritt.

Zu der in Eis gekühlten Lösung lässt man dann langsam eine ebenfalls abgekühlte Lösung von 20 g Permanganat in ein l Wasser unter Schütteln zufliessen. Die Einwirkung findet sofort statt, wobei Braunstein abgeschieden wird. Zum Schluss ist die Flüssigkeit schwach röthlich gefärbt. Man fügt etwas Alkohol hinzu, lässt etwa $^1/_2$ Stunde stehen, bis die Färbung verschwunden ist, und filtrirt. Die klare gelbe Lösung scheidet beim Versetzen mit Salzsäure ein dunkles Oel ab, welches sich bald in ein krystallinisches Pulver umwandelt. Seine Menge beträgt ungefähr 1.5 g. Dasselbe ist zum grössten Theil Benzoylanthranilsäure. Zur Reinigung wurde sie in Ammoniak gelöst, mit Thierkohle gekocht, durch Ansäuern wieder ausgefällt und dann aus heissem Benzol umkrystallisirt. Die feinen farblosen Nadeln sind in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich und besitzen die Zusammensetzung der Benzoylanthranilsäure.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}NO_3$.

Procente: C 69.7, H 4.56, N 5.80.

Gef. » » 69.5, » 4.86, » 5.85.

Durch zweistündiges Erhitzen mit der 25fachen Menge rauchender Salzsäure (spec. Gew. 1.19) auf 110—120° wurde die Verbindung in Benzoësäure und Anthranilsäure gespalten. Die erstere schmolz, nachdem sie mit Aether extrahirt und nochmals aus Wasser umkrystallisirt war, bei 119—120°. Die letztere krystallisirte, nachdem sie in der üblichen Weise aus dem salzsauren Salz durch Natriumacetat abgeschieden war, aus Wasser in derben Nadeln vom Schmp. 143—144°. Ihr Hydrochlorat schmolz bei 193—194° unter Zersetzung.

[1]) Diese Berichte 19, 1196.

Die wässrige Mutterlauge, aus welcher die Benzoylanthranilsäure beim Ansäuern ausfällt, enthält Benzoësäure und die Nitrosobenzoësäure. Sie wird zehnmal mit viel Aether ausgeschüttelt; aus der stark concentrirten, ätherischen Lösung fällt die Nitrosobenzoësäure als sehr schwach gelb gefärbtes Pulver aus. Die Ausbeute betrug 0.6 g. Das Filtrat hinterliess beim völligen Verdampfen 0.5 g Benzoësäure.

o-Nitrosobenzoësäure.

Das Rohproduct wurde in 40 Theilen siedendem absoluten Alkohol gelöst. Aus der grüngefärbten Lösung fiel die Säure beim mehrtägigen Stehen fast vollständig in ziemlich derben und nahezu farblosen Krystallen aus. Für die Analyse wurden dieselben über Schwefelsäure getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_7H_5NO_3$.

Procente: C 55.6, H 3.3, N 9.3.

Gef. » » 55.75, » 3.5, » 9.3.

Im Capillarrohr rasch erhitzt, färbt sie sich über 180° dunkel und schmilzt dann ganz unscharf gegen 210° unter totaler Zersetzung. Sie löst sich ausserordentlich schwer in Aether und Benzol, leichter in heissem Alkohol und Eisessig. Die beiden letzten Lösungen sind grün gefärbt. Ebenso gefärbt ist die ammoniakalische Lösung. Die Säure zeigt also dieselben Farbenunterschiede im festen und gelösten Zustande, wie das Nitrosobenzol.

Zur Umwandlung in Anthranilsäure wurde die Nitrosobenzoësäure in starkem Ammoniak gelöst, und die Flüssigkeit nach dem Sättigen mit Schwefelwasserstoff im geschlossenen Rohr eine Stunde auf 100° erhitzt, dann zur Trockne verdampft, und der Rückstand mit warmem Wasser ausgelaugt. Beim Verdampfen hinterblieb die Anthranilsäure, welche durch ihren Schmelzpunkt, durch das Hydrochlorat, das schwer lösliche Kupfersalz und die Verwandlung in Salicylsäure identificirt wurde.

Schliesslich sage ich Hrn. Dr. Pinkus, welcher mich bei diesen Versuchen unterstützte, besten Dank.

381. E. Jahns: Vorkommen von Stachydrin in den Blättern von Citrus vulgaris.

(Eingegangen am 3. August.)

In den Blättern der bitteren Orange (von Citrus vulgaris), als Folia Aurantii officinell, finden sich neben ätherischem Oel, Bitterstoff und anderen Bestandtheilen auch organische Basen, deren nähere Kenntniss von Interesse erschien. Den Hauptbestandtheil dieses Basengemenges bildet ein Körper von betaïnartigen Eigenschaften, der sich bei der weiteren Untersuchung als identisch mit dem von A. von Planta und E. Schulze[1]) in den Wurzelknollen von Stachys tuberifera aufgefundenen Stachydrin erwies. Neben diesem enthalten die Orangenblätter noch zwei andere Basen, jedoch nur in so geringer Menge, dass vorläufig auf eine eingehendere Untersuchung derselben verzichtet werden musste.

Zur Darstellung wurden die zerschnittenen Orangenblätter zweimal mit siedend heissem Wasser ausgezogen, die Auszüge abgepresst und mit Bleiessig gefällt, so lange noch ein Niederschlag entstand. Die von dem sehr voluminösen, abfiltrirten und scharf ausgepressten Niederschlage getrennte Flüssigkeit wurde durch Ausfällung mit Natriumphosphat vom Blei befreit, filtrirt und bis zu etwa der Hälfte vom Gewicht des angewandten Rohmaterials abgedampft. Nach Zusatz einer reichlichen Menge verdünnter Schwefelsäure wurden die Basen mit Kalium-Wismuthjodid[2]) gefällt. Der zum Theil krystallinische rothe Niederschlag wurde ausgewaschen und zur Isolirung der Basen in bekannter Weise weiter verarbeitet. Am einfachsten geschieht dies durch Zusammenreiben des noch feuchten Niederschlages mit soviel frisch gefälltem, in Wasser suspendirten Silbercarbonat, bis die rothe Farbe der Mischung verschwunden ist und die Flüssigkeit keine Reaction auf Jodide mehr giebt. Man erhält so direct eine wässrige Lösung der freien Basen, aus der vorhandene Spuren von Silber durch Schwefelwasserstoff zu beseitigen sind. Oder man kocht die Jodwismuthverbindung mit überschüssigem Baryumcarbonat und Wasser, filtrirt und fällt aus dem Filtrate den Baryt mit Schwefelsäure, dann die Jodwasserstoffsäure mit Silbercarbonat. Aus dem Filtrat, das jetzt die reinen Basen enthält, werden gelöste Spuren von Silber durch Schwefelwasserstoff entfernt.

Die so erhaltene Lösung der freien Basen wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand in wenig absolutem Alkohol gelöst und

---

[1]) Diese Berichte 26, 939 und Arch. d. Pharm. 231 (1893) 305.

[2]) Das Reagens wurde nach der bekannten Vorschrift von Kraut bereitet. Nach der ursprünglichen Dragendorff'schen Vorschrift hergestellt, ist es wegen des vorgeschriebenen grossen Ueberschusses an Jodkalium weniger empfindlich und zur Darstellung organischer Basen nicht geeignet.

dieser Lösung Aether bis zur beginnenden Trübung hinzugefügt, worauf der grösste Theil des Stachydrins auskrystallisirte. Die von den Krystallen getrennte Mutterlauge wurde wiederum mit Aether versetzt und die gleiche Behandlung wiederholt, so lange noch Krystalle erhalten wurden. Die anderen Basen, sowie ein durch Alkaloïdreagentien gleichfalls fällbarer Bitterstoff blieben in Lösung. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Aether-Alkohol in der angegebenen Weise wurde das Stachydrin gereinigt. Die Ausbeute betrug 0.1 pCt. der trocknen Blätter.

Das Strachydrin, $C_7H_{13}NO_2 + H_2O$, bildet farblose Krystalle, die an der Luft schnell zerfliessen, neutral reagiren und einen süsslichen Geschmack besitzen. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid roth gefärbt. Ausser in Wasser ist das Stachydrin leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in siedendem, unlöslich in kaltem Chloroform und in Aether. Beim Trocknen über Schwefelsäure verwittern die Krystalle etwas, bei 100° werden sie weiss und undurchsichtig unter Verlust des Krystallwassers. Gefunden wurden hierbei 10.25 pCt. H_2O, während die Rechnung 11.17 pCt. erfordert; das Präparat hatte demnach bereits beim Stehen über Schwefelsäure etwas Krystallwasser eingebüsst. Zur Analyse wurde anstatt der stark hygroskopischen freien Base das luftbeständige Hydrochlorat verwandt.

Das salzsaure Stachydrin, $C_7H_{13}NO_2 . HCl$, krystallisirt aus Wasser, besser aus Alkohol oder Aether-Alkohol wasserfrei in luftbeständigen Prismen. Es löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, die Lösungen reagiren sauer. Die Analyse lieferte folgendes Resultat:

Analyse: Ber. für $C_7H_{13}NO_2HCl$.

Procente:	C 46.78,	H 7.81,	N 7.82,	Cl 19.78.
Gef. »	» 46.68, 47.11,	» 8.11, 8.2,	» 8.25,	» 19.62.

Das Ergebniss der Analyse sowohl als auch die oben mitgetheilten Eigenschaften der freien Base und ihres Hydrochlorates stimmen vollkommen mit den Beobachtungen überein, welche v. Planta und Schulze über das Stachydrin mitgetheilt haben. Trotzdem war die Identität noch in Zweifel zu ziehen, da eins der wesentlichsten Identitätsmerkmale, die Uebereinstimmung der Schmelzpunkte, nicht ohne Weiteres festzustellen war. Weder bei dem Stachydrin selbst noch bei der Salzsäureverbindung wurde ein constanter Schmelzpunkt beobachtet. Unter Aufschäumen und Zersetzung schmolzen sie je nach dem schnelleren oder langsameren Erhitzen bei Temperaturen, die oft sehr erheblich von einander differirten. Um so werthvoller war es mir, dass Hr. E. Schulze so liebenswürdig war, mir Proben seiner Stachydrin-Präparate zur directen Vergleichung zu überlassen. Es konnte dabei constatirt werden, dass unsere Salzsäuresalze bei gleichzeitigem Erhitzen unter den gleichen Bedingungen auch genau

den gleichen Schmelzpunkt besassen. Eine ebenso vollkommene Uebereinstimmung ergab sich bei dem Golddoppelsalze.

Stachydrin-Goldchlorid, $C_7H_{13}NO_2 . HCl . AuCl_3$, wurde durch Fällung einer Lösung des Salzsäuresalzes mit Goldchlorid und mehrmaliges Umkrystallisiren des Doppelsalzes aus heisser verdünnter Salzsäure erhalten. Die Verbindung krystallisirt in rhombischen Blättchen und besitzt die Eigenthümlichkeit, beim Erhitzen mit Wasser oder Salzsäure gegen 90° ölig zu schmelzen, bevor sie sich löst.

Das trockene Salz ist nicht unzersetzt schmelzbar und besitzt daher keinen constanten Schmelzpunkt. Derselbe schwankte zwischen 190 bis 210°. Das aus dem Schulze'schen Präparate auf gleiche Weise dargestellte und aus Salzsäure krystallisirte Goldsalz besass dieselbe Krystallform und zeigte dieselben Eigenschaften. Ebenso schmolzen die beiden Präparate bei gleichzeitigem Erhitzen bei genau derselben Temperatur, so dass die Identität ausser Zweifel stand. Die Analyse ergab der Berechnung entsprechende Zahlen.

Analyse: Ber. für $C_7H_{13}NO_2HCl . AuCl_3$.

Procente: C 17.40, H 2.90, Au 40.75.

Gef. » » 17.38, » 3.05, » 40.76.

Aus heissem Wasser krystallisirt, besitzt das Goldsalz ein anderes Aussehen, es scheidet sich körnig-krystallinisch ab und scheint ein basisches Salz beigemengt zu enthalten, worauf der übrigens nicht constant gefundene Goldgehalt hindeutet.

Stachydrin-Platinchlorid konnte, weil nur in kleiner Menge dargestellt, bei seiner Leichtlöslichkeit in Wasser nicht in gut ausgebildeten Krystallen erhalten werden. Aus heissem 80proc. Weingeist krystallisirt es in Nadeln.

Stachydrin-Methyläther, $C_7H_{12}(CH_3)NO_2$. Die Salzsäureverbindung des Methyläthers bildet sich leicht, wenn man eine Lösung von Stachydrin in Methylalkohol mit trockenem Salzsäuregas sättigt. Wird die erhaltene Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingedampft, so findet wiederum Zersetzung des gebildeten Esters statt; das Eindunsten muss daher bei möglichst niedriger Temperatur, am besten bei gewöhnlicher Temperatur über Aetzkalk oder Natronkalk geschehen. Es wurde so eine syrupdicke Lösung erhalten, die schliesslich krystallinisch erstarrte.

Der freie Aether ist wenig beständig. Versetzt man die Lösung der Salzsäureverbindung mit der eben genügenden Menge Silberoxyd und filtrirt, so erhält man eine Lösung des freien Aethers als stark alkalisch reagirende Flüssigkeit. Die alkalische Reaction verliert sich jedoch bald, und beim freiwilligen Verdunsten über Schwefelsäure hinterbleibt reines, neutral reagirendes Stachydrin.

Chloraurat des Stachydrin-Methyläthers wurde durch Fällung mit Goldchlorid und Umkrystallisiren des Niederschlages aus verdünnter Salzsäure erhalten. Es krystallisirt in zarten, glänzenden

Blättchen, die schwerer löslich sind, als die entsprechende Stachydrinverbindung, sich dieser jedoch insofern gleich verhalten, als sie in den heissen Flüssigkeiten ebenfalls schmelzen, bevor sie sich lösen. Das anhaltend bei 60—70° getrocknete Doppelsalz schmilzt unzersetzt schon bei 85°. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

Analyse: Ber. für $C_7H_{12}(CH_3)NO_2 . HCl . AuCl_3$.
Procente: C 19.33, H 3.23, Au 39.6.
Gef. » » 19.59, » 3.45, » 39.58.

Wird Stachydrin mit sehr concentrirter Kalilauge eingekocht und bis zum Schmelzen des Kalis erhitzt, so entweicht reines Dimethylamin. Nach der Ueberführung in das Platinsalz und Umkrystallisiren desselben aus Wasser wurde von der ersten bis zur letzten Krystallisation dasselbe Salz, in Prismen krystallisirend, erhalten. Der Platingehalt entsprach der Rechnung. Gefunden wurden 38.99 pCt. Platin, berechnet 38.9 pCt.

Aus den mitgetheilten Beobachtungen geht hervor, dass das Stachydrin als eine einbasische Säure aufzufassen ist, die eine dimethylirte Amidogruppe enthält. Mit dieser Anschauung, welche durch die Formel $C_4H_6[N(CH_3)_2] . CO_2H$ zum Ausdruck gebracht wird, steht das Verhalten des Stachydrins, sein gleichzeitiger Charakter als Base und Säure, seine neutrale Reaction, sowie die Amidosäuren-Reaction mit Eisenchlorid in Einklang. Ob nun ein Derivat der Angelikasäure, was bei dem natürlichen Vorkommen derselben am wahrscheinlichsten, oder dasjenige einer isomeren Säure vorliegt, ist vorerst nicht zu entscheiden.

Göttingen, Juli 1896.

---

382. Emil Fischer und Otto Bromberg: Notiz über die Lyxonsäure.

(Eingegangen am 7. August.)

Hr. G. Bertrand, welcher gleichzeitig mit uns[1]) die Lyxonsäure aus der Xylonsäure dargestellt hat, erwähnt in scheinbarem Gegensatz zu unserer Angabe, dass das Phenylhydrazid der Säure 2 Mol. Krystallwasser enthalte[2]). Wir bemerken dazu Folgendes: Das von uns analysirte Präparat war bei 105° getrocknet, was leider in unserer Abhandlung nicht erwähnt ist. Wir haben nachträglich auch die lufttrockene Substanz geprüft und können die Angabe von Bertrand bezüglich des Krystallwassers bestätigen.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{16}N_2O_5 + 2H_2O$.
Procente: H_2O 12.33.
Gef. » » 12.01.

[1]) Diese Berichte 29, 581. [2]) Bull. soc. chim. 1896, 592.

383. A. Piutti: Ueber die Bildung des activen β-Asparagins.

(Eingegangen am 3. August.)

Es war in vieler Hinsicht interessant, auf einem directen Wege das süsse rechtsdrehende Asparagin zu erhalten, dessen Vorhandensein in den geblühten Wicken ich vor 10 Jahren nachgewiesen habe [1]). Die Extractionsmethode liefert geringe Menge des süssen Asparagins, etwa 100 g aus 6500 kg Wicken, weil es vor seinem optischen Antipoden zur Bildung der für die Entwicklung der Pflanze nöthigen Stickstoff enthaltenden Substanzen verbraucht wird.

Auch die Methoden, durch welche ich später die Asparagine dargestellt habe, aus inactivem Aethylaspartat oder aus Oxalessigäther [2]), besitzen keinen hohen praktischen Werth. Deshalb habe ich gleich nach dem Erscheinen der Arbeit Walden's über die Bildung der activen antipoden Halogenverbindungen aus gewöhnlichem Asparagin versucht, die linksdrehende Bromsuccinaminsäure (welche man durch Diazotirung und gleichzeitige Bromirung des *l*-Asparagins erhält) zur Darstellung des rechtsdrehenden Asparagins zu verwerthen.

In der That, wenn man, wie Walden [3]) gezeigt hat, aus *l*-Bromsuccinaminsäure dieselbe rechtsdrehende Aepfelsäure erhält, welche auch aus *d*-Asparagin entsteht, so hätte man glauben können, dass sich durch Amidirung der ersteren Säure das *d*-Asparagin bilden würde. Da ausserdem die Bromsuccinaminsäure sehr leicht und in grösserer Menge aus gewöhnlichem Asparagin erhalten werden kann, so wäre man zu einer bequemen Darstellungsmethode des süssen Asparagins gelangt und hätte gleichzeitig die Aufgabe gelöst, von einem Asparagin zu dem anderen ohne die Vermittlung inactiver Verbindungen zu gelangen. Das Experiment hat aber die Voraussetzungen nicht völlig bestätigt.

Die Amidirung der linksdrehenden Bromsuccinaminsäure durch alkoholisches Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur giebt fast quantitativ das bei 210—212° sich zersetzende fumarsaure Ammon, da das Ammoniak primär das Brom als Bromammonium abspaltet. Erhitzt man dagegen die Bromsuccinaminsäure mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak auf 160°, so bildet sich neben amorphen fluorescirenden Substanzen eine kleine Quantität eines in Alkohol schwer löslichen, aus Wasser in glänzenden Nadeln krystallisirenden, bei 275° sich zersetzenden Körpers, der sich mit dem Aspartimid identisch erwiesen hat, welches ich [4]) vor etwa 10 Jahren durch Amidirung des

[1]) Diese Berichte 19, 1691. [2]) Gazz. chim. 18, 457.
[3]) Diese Berichte 29.
[4]) Orosi 9, 198 (1886); Gazz. chim. 18, 473 (1888).

inactiven asparaginsauren Aethyls und später Körner und Menozzi[1]) aus Maleïn- und Fumarsäureester dargestellt haben.

Aus diesem Aspartimid haben die letzterwähnten Forscher durch Erhitzen mit wässrigem Ammoniak auf 100—105° ein Asparagin erhalten, welches von ihnen als inactiv beschrieben worden ist und als solches auch in dem klassischen Werke von Beilstein[2]) eingetragen wurde. Die von La Valle ausgeführte krystallographische Untersuchung hat indessen gezeigt, dass jenes Asparagin eine Mischung gleicher Theile der zwei activen Asparagine ist.

Wenn folglich durch die Bildung des Aspartimids aus Bromsuccinaminsäure auch die Entstehung der zwei activen Asparagine bewiesen wird, so empfiehlt sich doch diese Methode weder durch Einfachheit noch durch gute Ausbeute.

Die Leichtigkeit, mit welcher aus dem Asparagin Fumarsäurederivate entstehen (durch Wärme, Einwirkung der Jodalkyle, Zersetzung der Phtalylasparaginsäure etc.) hat mich auf die Aehnlichkeit mit dem Verhalten einiger Maleïnsäureimide (Methyl-, Aethyl-, Benzylmaleïnimid) hingewiesen, welche ich vor Kurzem mit Hrn. Giustiniani studirt habe. Dieselben waren aus den entsprechenden Maleïnaminsäuren dargestellt, welche ihrerseits durch Einwirkung der Aminbasen auf eine Benzollösung von Maleïnsäureanhydrid erhalten worden waren. Es wurde beobachtet, dass sich beim längeren Durchleiten von Aethylamin in der eben erwähnten Lösung eine Substanz bildete, welche nicht mehr das Verhalten einer Amidosäure, sondern jenes einer amidirten Säure zeigte. Da mit Leichtigkeit eine Addition an der doppelten Bindung des Maleïnsäureanhydrids stattfand, so war es interessant, den einfachsten Fall näher zu untersuchen, d. h. die Einwirkung des Ammoniaks auf das Maleïnsäureanhydrid, welche nach Anschütz[3]) beim Arbeiten in Benzol oder Chloroform nur Maleïnaminsäure giebt. Lässt man dagegen auf Maleïnsäureanhydrid bei 105—110° eine concentrirte alkoholische Ammoniaklösung einwirken, so erhält man ein gelbliches Product, welches in Wasser gelöst und mit Peligot's Kupferoxyd behandelt, eine intensiv blau gefärbte Lösung giebt, aus welcher sich nach und nach kleine Krystalle eines in Wasser fast unlöslichen Kupfersalzes abscheiden. Durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff erhält man daraus eine Mischung der beiden mit den natürlichen identischen Asparagine.

[1]) Gazz. chim. 17, 229 (1887).

[2]) In diesem Handbuch 1. Bd. 3. Aufl., S. 1379 wird dieses hypothetische inactive Asparagin mit dem isomeren inactiven α-Asparagin $CONH_2 . CH(NH_2) . CH_2 . COOH$ verwechselt, welches ich bei Amidirung des inactiven asparaginsauren Aethyls (und des α-Monoäthylasparaginsäureesters, Schmp. 164—165) erhalten habe. (Gazz. chim. 18, 474, 465.)

[3]) Ann. d. Chem. 259, 138.

Prof. E. Scacchi war so freundlich, die Krystalle zu untersuchen, und theilt mir die folgenden Resultate mit.

»Die untersuchten Krystalle sind farblos, mit Glasglanz und haben die Form von lang gestreckten Prismen. Aus der Lage der Grenzfläche sowie aus den erhaltenen Zahlen geht hervor, dass die Substanz dem rhombischen System, hemiëdrischer Klasse angehört. Die ausgeführten Messungen beweisen, dass die untersuchten Krystalle mit den von verschiedenen Seiten [1]) schon gemessenen Asparaginkrystallen identisch sind. Darunter waren die Complementzwillinge oft vertreten.«

	Gemessene Winkel	Rammels	Miller	Pasteur	Kopp		
C o	63.12	62.47	—	63.07	—		
o p	27.15	—	—	—	—		
p C'	90.03	—	—	—	—		
2 o	57.04	—	—	—	—		
o p'	55.35	—	—	—	—		
p' r	69.18½	—	—	—	—		
C q	39.52	—	39.47	—	—	40.54	(Bernhardi)
q r	21.22	—	—	—	—	—	
C r	59.25	—	—	59.14	—	—	
r r''	62.11	—	62.42	—	63.10	—	
p p'	50.20	50.20	50.42	50.23	50.45	50.42	(Groth)
o q'	84.22	—	—	—	—	—	
q' p'	73.32	—	—	—	—	—	
o q	52.58	—	—	—	—	—	

In den bis jetzt angestellten Versuchen wird etwa ein Viertel des angewandten Maleïnsäureanhydrids in β-Asparagin umgewandelt, deshalb scheint diese Methode ziemlich vortheilhaft für die Darstellung des *d*-Asparagins zu sein.

Die Addition des Ammoniaks zu dem Maleïnanhydrid unter den angegebenen Versuchsbedingungen berechtigt uns nicht, auf die maleïnoïde Configuration des Asparagins zu schliessen, besonders nicht, da bis jetzt Asparaginderivate aus Fumarsäureabkömmlingen erhalten worden sind. Deshalb habe ich Versuche mit flüssigem Ammoniak angestellt, über welche ich später berichten werde.

Neapel. Pharmaceutisch-toxikologisches Institut.

[1]) Rammelsberg, Handbuch der Krystallphysik. Chemie II. Abth. S. 187.

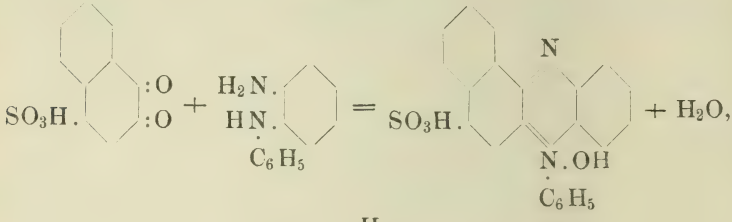
384. F. Kehrmann und E. Locher: Ueber die Azoniumverbindungen aus β-Naphtochinonsulfosäure und Phenyl-o-phenylendiamin.

Vorläufige Mittheilung.]

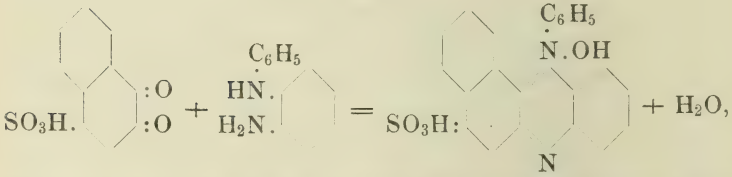
(Eingegangen am 6. August.)

Die besonders nach den Angaben von M. Böniger[1]) leicht darstellbare 1.2-Naphtochinon-4-sulfosäure condensirt sich in schwach saurer Lösung mit Phenyl-o-phenylendiamin glatt unter Bildung der beiden theoretisch möglichen Azoniumverbindungen:

I.



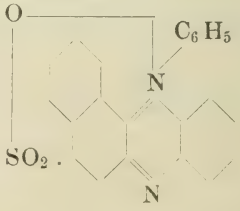
II.



welche sich durch fractionirte Krystallisation aus Essigsäure trennen lassen.

Beide Verbindungen haben sich als sehr reactionsfähig erwiesen. So führt die Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf die nach Gleichung I gebildete Substanz zur glatten Bildung von Rosindulin resp. von substituirten Rosindulinen, indem die Sulfogruppe eliminirt wird, während Alkalien Rosindon, Hydroxylamin und Phenylhydrazin das Oxim bezw. das Hydrazon des Rosindons liefern. Sämmtliche Umwandlungen erfolgen in alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur.

Die nach Gleichung II entstandene Azoniumverbindung, welche in Form eines inneren Anhydrids



[1]) Diese Berichte **27**, 23.

erhalten wird, reagirt zwar etwas schwieriger, aber ebenfalls sehr glatt mit den genannten Reagentien, indem violet bis blau gefärbte Derivate erhalten werden, deren Constitution noch aufzuklären bleibt.

Experimenteller Theil.

1 Molekül naphtochinonsulfosaures Kalium wurde in der eben ausreichenden Menge Wasser von 20° gelöst, mit Schwefelsäure angesäuert und portionsweise unter Schütteln mit nicht ganz 1 Molekül Phenyl-*o*-phenylendiaminchlorhydrat in wässriger Lösung versetzt. Der alsbald entstehende, anfangs flockige, jedoch schnell krystallinisch werdende braungelbe Niederschlag wurde nach Verlauf einer halben Stunde abgesaugt, mit Wasser gewaschen, mit kaltem Alkohol zum gleichmässigen Brei angerührt und nochmals abgesaugt. Dann erhitzte man denselben mit soviel Eisessig zum Sieden, dass auf je 2 g Niederschlag etwa 50 ccm kamen, liess erkalten und saugte wiederum ab. Das auf dem Filter bleibende hellgelbe Krystallpulver war die nach Gleichung I gebildete Verbindung in fast reinem Zustande, während das Filtrat nach einigem Stehen eine reichliche Krystallisation kleiner dunkelbrauner Prismen absetzte, welche das ebenfalls fast reine, entsprechend Gleichung II gebildete Isomere repräsentirten. Durch Concentration des Filtrats auf $^1/_3$ und Abkühlen erhielt man noch eine dritte, fast nur aus II bestehende Ausscheidung.

Beide Verbindungen wurden durch Umkrystallisiren aus 70proc. Essigsäure, worin sich dieselben viel reichlicher als in Eisessig lösen, vollkommen rein erhalten.

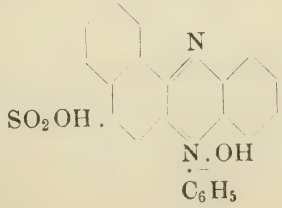
No. I krystallisirt aus verdünnter Essigsäure in bräunlichgelben, glitzernden Krystallkörnern, welche bei 302—304° schmelzen, in Wasser spurenweise, ziemlich gut dagegen in verdünntem Alkohol und in Essigsäure löslich sind. Diese Lösungen besitzen eine hellgelbe Farbe und deutliche grünlich-gelbe Fluorescenz. Englische Schwefelsäure löst mit fuchsinrother Farbe. Eine Spur Anilin färbt die alkoholische Lösung carminroth (Bildung von Phenylrosindulin). Die Analyse der bei 120° getrockneten fein gepulverten Substanz ergab die folgenden Zahlen.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{16}N_2SO_4$.

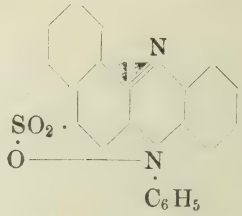
Procente: C 65.34, H 3.96, N 6.93.

Gef. » » 64.70, 64.50, » 3.53, 3.20, » 7.30.

Dem Resultate der von Hrn. Locher ausgeführten Analysen zu Folge liegt demnach eine Azoniumverbindung der folgenden Formel vor.



Trotzdem möchten wir die Frage noch offen lassen, ob nicht dennoch auch in diesem Falle ein inneres Salz von der Constitution



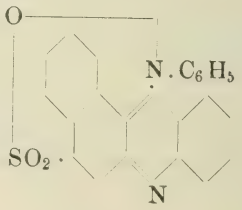
existirt, da die für Wasserstoff erhaltenen Zahlen dafür sprechen, und die Möglichkeit nicht als ausgeschlossen angesehen werden darf, dass der Kohlenstoffgehalt in Folge eines noch zu ermittelnden Umstandes zu niedrig gefunden worden ist.

No. II krystallisirt aus 70proc. Essigsäure in glänzenden, schief abgeschnittenen, rothbraunen Prismen, deren Schmelzpunkt oberhalb 360° liegt. Dieselben sind in Wasser wenig, etwas mehr in Alkohol, sehr gut aber in 70proc. Essigsäure löslich. Diese Lösungen sind rothgelb gefärbt und fluoresciren nicht. Die Substanz besitzt ferner einen intensiv süssen Geschmack, während No. 1 fast geschmacklos ist. Engl. Schwefelsäure löst mit schmutzig-purpurrother Farbe. Versetzt man die alkoholische Lösung mit etwas Anilin oder noch besser mit etwas Dimethylamin und kocht, so wird dieselbe prachtvoll violetblau und scheidet sehr bald kupferglänzende Krystalle ab. Zur Analyse wurde bei 120—130° getrocknete, fein gepulverte Substanz verwendet.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{14}N_2SO_3$.

Procente:	C 68.39,	H 3.63,	N 7.25.
Gef. »	» 68.16, 68.29,	» 3.92, 3.91,	» 7.08.

In diesem Falle ist kein Zweifel möglich, dass ein inneres Salz von der Formel



vorliegt.

Ueber die aus beiden Azoniumverbindungen erhaltenen interessanten Derivate behalten wir uns vor, an anderer Stelle ausführlich zu berichten.

Nachschrift.

Ich habe ferner in Gemeinschaft mit Hrn. Helwig das β-Naphtochinon selbst mit Phenyl-*o*-phenylendiamin condensirt und die hierbei entstehende Azoniumverbindung in Gestalt ihres gut krystallisirenden Eisendoppelsalzes isolirt und analysirt. Die Darstellung dieser Verbindung, welche ich schon vor einigen Jahren in Aussicht gestellt habe[1]), hat deshalb besonderes Interesse, weil dieselbe als die Muttersubstanz des Rosindulins und Isorosindulins aufgefasst werden muss. Es soll versucht werden, die beiden letztgenannten Körper durch Entfernung der Aminogruppe in dieselbe überzuführen, um so den Zusammenhang der Rosinduline mit den Azoniumbasen direct zu beweisen. Was die im letzten Hefte der Berichte[2]) von Hrn. Otto Fischer gegen die Azoniumformel der Safranin- und Rosindulinsalze geltend gemachten Gründe betrifft, so sind dieselben, wie ich bei anderer Gelegenheit eingehend zu erörtern beabsichtige, sämmtlich nicht stichhaltig, und zwar sind die Thatsachen weit eher geeignet, die »Zwittertheorie«[3]) der Safranine zu stützen als zu Falle zu bringen. Ich bemerke dieses schon heute, damit mein fortgesetztes Schweigen nicht als Zustimmung gedeutet werde und es den Anschein gewinne, als ob wirklich, wie Hr. O. Fischer glaubt, »die für die Azonium-Theorie sprechenden Gründe meistens aus der Discussion verschwunden« seien.

F. Kehrmann.

Genf, im Juli 1896. Universitäts-Laboratorium.

---

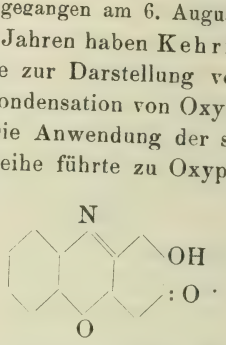
[1]) Diese Berichte **24**, 2169. [2]) Diese Berichte **29**, 1870.

[3]) Hr. Fischer benennt mit diesem wunderlichen Namen die von mir zur Erklärung der Beziehungen zwischen Safranin-Basen und Salzen aufgestellte und von ihm bisher nicht widerlegte Theorie. Dieselbe habe ich vor einiger Zeit in den Ann. d. Chem. **290**, S. 247 ff. eingehend begründet. Da bis heute keine einzige Thatsache bekannt geworden ist, welche sich mit derselben im Widerspruch befindet, muss dieselbe einstweilen als der beste Ausdruck der zwischen Safranin-Basen und Salzen herrschenden Beziehungen angesehen werden.

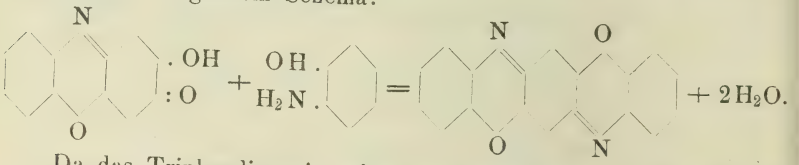
385. F. Kehrmann und H. Bürgin: Synthese von Dioxazinderivaten.

(Eingegangen am 6. August.)

Vor einer Reihe von Jahren haben Kehrmann und Messinger[1] eine synthetische Methode zur Darstellung von Oxazonderivaten mitgetheilt, welche auf der Condensation von Oxyparachinonen mit Orthoaminophenolen beruht. Die Anwendung der symmetrisch constituirten Dioxychinone der Benzolreihe führte zu Oxyphenoxazonen des folgenden Typus:

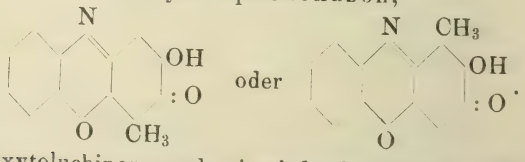


weil unter den benutzten Versuchsbedingungen das betr. Dioxychinon nur mit einem Molekül Aminophenol reagirte. Es war jedoch vorauszusehen, dass es bei geeigneter Wahl der Bedingungen gelingen werde, die erhaltenen Oxyphenoxazone mit einem zweiten Molekül Orthoaminophenol zu condensiren und so auf dem Wege der glatten Synthese zum Triphendioxazin und seinen Analogen zu gelangen, entsprechend folgendem Schema:



Da das Triphendioxazin selbst auch durch blosse Oxydation des Orthoaminophenols entstehen kann und dessen Synthese auf dem eben bezeichneten Wege nicht ganz eindeutig gewesen wäre, so haben wir zur Durchführung unserer Idee das Dioxytoluchinon gewählt, welches nach den Angaben von Zincke und Hagen[2] sich leicht in genügender Menge erhalten lässt. Dieses Chinon liefert mit einem Molekül Orthoaminophenol sehr glatt Oxytoluphenoxazon, welches sich beim Zusammenschmelzen mit einem zweiten Molekül Aminophenol und überschüssiger Benzoësäure zu dem gewünschten Methyltriphendioxazin condensirt.

Oxytoluphenoxazon,



2 g Dioxytoluchinon werden in siedendem Wasser gelöst, 5 g salzsaures Orthoaminophenol hinzugefügt und eine halbe Stunde auf dem

[1]) Diese Berichte **26**, 2375. [2]) Diese Berichte **16**, 1555.

Wasserbade erhitzt. Man erhält schnell eine Ausscheidung langer brauner Nadeln, welche abgesaugt, getrocknet und aus Benzol umkrystallisirt werden.

Der Körper erscheint so in glänzenden, braunrothen, prismatischen Krystallen, welche scharf bei 215—216° schmelzen und sich in concentrirter Schwefelsäure mit braunrother Farbe lösen. Die Lösungen in Benzol, Alkohol und Eisessig sind gelbroth und nicht fluorescirend. Die Ausbeute an Rohproduct ist quantitativ, diejenige an gereinigtem beträgt 80—90 pCt. der theoretischen. Zur Analyse wurde fein gepulverte, bei 110—120° getrocknete Substanz verwendet.

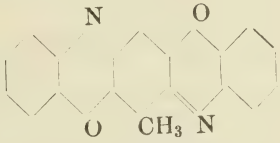
Analyse: Ber. für $C_{13}H_9NO_3$.

Procente: C 68.72, H 3.96.

Gef. » » 68.25, » 4.24.

Welches von beiden theoretisch möglichen stellungsisomeren Oxazonderivaten des Dioxytoluchinons vorliegt, lässt sich einstweilen nicht entscheiden, ist auch für die hier behandelte Frage ohne Bedeutung, da beide Isomere durch Condensation mit *o*-Aminophenol ein und dasselbe Dioxazin liefern müssen.

Methyltriphendioxazin,



1 g Oxytoluphenoxazon, 2 g *o*-Aminophenolchlorhydrat und 20 g Benzoësäure werden im Paraffinbade rasch bis zum Sieden der Säure erhitzt, wobei die anfangs gelbrothe Schmelze schnell sehr dunkelroth wird. Nach einmaligem minutenlangen Aufkochen der Benzoësäure ist die Reaction beendet. Zu langes und zu starkes Erhitzen führt leicht zur theilweisen Verkohlung des Productes.

Die erstarrte und gepulverte Masse wird in Alkohol aufgenommen, mit Ammoniak und Wasser gefällt, der rothbraune Niederschlag nach dem Abfiltriren und Auswaschen in Eisessiglösung mit Thierkohle gekocht, filtrirt, nochmals mit Ammoniak gefällt, gewaschen, getrocknet und schliesslich aus Toluol umkrystallisirt. Man erhält so kleine dunkelrothe Kryställchen mit grünem Metallglanz, deren Schmelzpunkt nicht bestimmbar war, und welche sich von dem Triphendioxazin hauptsächlich durch ihre bedeutendere Löslichkeit in Benzol, Toluol, Nitrobenzol und Eisessig unterscheiden. Die Lösungen in Benzol und Toluol sind gelblich-roth mit sehr starker grüner Fluorescenz, engl. Schwefelsäure löst mit kornblumenblauer, Eisessig mit braunvioletter Farbe.

Zur Analyse wurde bei 120° getrocknete fein gepulverte Substanz verwendet.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{12}N_2O_2$.

Procente: C 76.00, H 4.00, N 9.33.

Gef. » » 75.70, » 4.07, » 8.78.

Es lässt sich voraussehen, dass man durch Einführung weiterer Methylgruppen in das Molekül des Triphendioxazins zu noch leichter löslichen Producten wird gelangen können. Da die hier mitgetheilte Synthese die Darstellung beliebiger Derivate gestattet, so soll die Arbeit in der angedeuteten Richtung fortgesetzt werden.

Genf, Juli 1896. Universitäts-Laboratorium.

---

386. J. Tscherniac: Einige Bemerkungen zu der Abhandlung »Zur Darstellung des Bromcyans etc.« von Roland Scholl.

(Eingegangen am 5. August.)

Durch die unter obigem Titel erschienene Abhandlung[1]) sehe ich mich zu folgenden Bemerkungen gezwungen:

Die Methode, welche ich im Jahre 1874 für die Reindarstellung von Monobromderivaten primärer Nitrokörper ausgearbeitet habe, war aus gewissen Betrachtungen hervorgegangen, welche ich damals ausführlich dargelegt habe[2]) und die zu dem Schlusse geführt hatten, dass zur Erzeugung der bromärmeren Monobromderivate ein Ueberschuss von Brom nothwendig sei. In ihrer praktischen Ausführung ist diese Methode dadurch gekennzeichnet, dass das Natriumsalz allmählich in das Brom hineingetragen wird, während früher die umgekehrte Reihenfolge üblich war. Jedoch sind auch andere Arbeitsweisen nicht ausgeschlossen. Das Wesentliche an meiner Methode bleibt aber das Princip: das Halogen dem Nitrosalz gegenüber in beständigem Ueberschuss zu halten. So lange dieses Princip beibehalten wird, bleibt die Methode bestehen, welche Aenderungen man auch in der praktischen Ausführung derselben einführen mag.

Dass Hrn. Scholl dieser Umstand entgangen ist, ist um so auffallender, als er bei der Beschreibung des von ihm empfohlenen Verfahrens zur Darstellung von Bromcyan, die Wichtigkeit der Reihenfolge, in welcher die Reagentien in Wirkung gebracht werden, wohl erkannt und ausgesprochen hat. Er äussert sich hierüber wie folgt:

»Diese Uebelstände werden vermieden, wenn man Cyankalium und Brom in umgekehrter Reihenfolge zur Reaction bringt, also das Cyankalium in das Brom einträgt, so dass eine Einwirkung des gebildeten Bromcyans auf überschüssiges Cyankalium ausgeschlossen bleibt«, mit anderen Worten also: wenn man das Princip zur Anwen-

[1]) Diese Berichte 29, 1822. [2]) Diese Berichte **7, 916.**

dung bringt, welches ich bei der Darstellung von Bromnitroderivaten aufgestellt habe. Wenn Hr. Scholl es auch nicht angiebt, stellt er jetzt doch das Bromcyan nach meinem alten Bromnitroverfahren dar.

Was die angeblichen Mängel dieses letzteren betrifft, so kann ich nur sagen, dass solche bei der Darstellung von Monobromnitroderivaten bis jetzt nicht beobachtet worden sind. Ich bedauere, Hrn. Scholl widersprechen zu müssen, aber die Reindarstellung des Monobromnitromethans nach der von mir empfohlenen Arbeitsweise ist durchaus nicht so mühsam und undankbar, wie er es haben will. Dasselbe gilt von den höheren Homologen, deren Reindarstellung von verschiedener Seite mit bestem Erfolg ausgeführt worden ist[1]).

Hr. Scholl lobt bei seiner Arbeitsweise die gute Ausbeute, da wie er meint, durch den völligen Ausschluss von Wasser die theilweise Zersetzung der Natriumsalze vermieden wird. Mit dieser Annahme steht aber die wirkliche Ausbeute an Monobromnitromethan, welche er selbst erhalten hat, wenig in Einklang, denn diese entspricht kaum der Hälfte der berechneten Menge.

Was das Dibromnitromethan betrifft, den einzigen Dibromnitrokörper von sauren Eigenschaften, so habe ich auf die Schwierigkeiten, welche die Reindarstellung desselben nach meiner Arbeitsweise bietet, gebührend aufmerksam gemacht. Wenn Hr. Scholl unter veränderten Bedingungen bessere Resultate erhält, so kann ich die von ihm empfohlene Arbeitsweise nur willkommen heissen. Die Annahme aber dass ich überhaupt kein Dibromnitromethan in Händen gehabt hätte, sondern ein Gemisch von Mono- und Tribromnitromethan, von dem zufälligen Bromgehalt des Dibromkörpers, kann man, bei den grundverschiedenen Eigenschaften der in Frage kommenden Körper, unmöglich ernst nehmen. Das Oel, welches ich seinerzeit als Dibromnitromethan angesprochen habe, siedete unter theilweiser Zersetzung bei 155—160° und war in Kali löslich. Irgendwie erhebliche Mengen von Mono- oder Tribromnitromethan konnte es also nicht enthalten haben.

Freiburg i. Br., Privatlaboratorium.

---

[1]) s. z. B. V. Meyer und Locher, diese Berichte **7**, 1140; V. Meyer und Tscherniac, Ann. d. Chem. **180**, 119; E. ter Meer, ebenda **180**, 127; J. Züblin, diese Berichte **10**, 2083, 2087.

387. H. Biltz: Oxydation durch Hydroxylaminchlorhydrat.

(Eingegangen am 6. August.)

Die weitere Untersuchung des vor einigen Jahren von mir in dieser Zeitschrift[1]) beschriebenen Triphenylvinylalkohols hat neben andern Resultaten, über die demnächst ausführlich berichtet werden soll, zur Kenntniss einer interessanten Reaction geführt, bei der Hydroxylamin als Oxydationsmittel wirkt. Zwei Beispiele sind bisher für eine solche Oxydationswirkung bekannt geworden, nämlich der von v. Meyer[2]) beschriebene Uebergang von Anthranol zu Anthrachinon und die von Nietzki und Benckiser[3]) untersuchte Ueberführung von Croconsäure zum Leuconsäurederivat.

Der von mir bearbeitete Fall ist insofern etwas complicirter, als gleichzeitig mit der Oxydation eine Einwirkung von Aethylalkohol auf den Triphenylvinylalkohol vor sich geht: an die Doppelbildung des Triphenylvinylalkohols lagert sich ein Molekül Aethylalkohol an und die dadurch entstehende secundäre Alkoholgruppe wird durch das Hydroxylaminchlorhydrat zur Ketongruppe oxydirt — also derselbe Oxydationsvorgang als in den beiden bisher bekannten Beispielen.

$$\begin{matrix}(C_6H_5)_2C\\ \vdots\\ C_6H_5COH\end{matrix} + \begin{matrix}OC_2H_5\\ H\end{matrix} + O = \begin{matrix}(C_6H_5)_2CO\,C_2H_5\\ \vdots\\ C_6H_5CO\end{matrix} + H_2O.$$

Die oxydirende Wirkung scheint nicht dem freien Hydroxylamin eigen zu sein, sondern nur seinen Salzen; wenigstens ist bisher kein Beispiel dafür bekannt, dass freies Hydroxylamin einen oxydirenden Einfluss ausübte. Bei der Oxydation geht Hydroxylaminchlorhydrat in Salmiak über.

Zur Durchführung der Reaction werden 2 g Triphenylvinylalkohol mit $3^1/_2$ g Hydroxylaminchlorhydrat und 30 g wasserfreiem Aethylalkohol während zwölf Stunden gekocht. Das Reactionsproduct wird durch Eingiessen in etwa 300 g Wasser gefällt und aus Alkohol, dem wenig Wasser zugesetzt wird, krystallisirt, wobei ein Einimpfen die Ausscheidung von Krystallen befördert. Es entstehen farblose, wohl ausgebildete Krystalle mit zwei prismatischen Formen (Prisma, Doma) und einem Pinakoïd und Pyramide. Rhombisch. Im Allgemeinen von der Form der Barytkrystalle ($^1/_2$ P ∞, ∞ P, 0 P). Zwillinge anscheinend nach einer Domenfläche. Austritt einer optischen Achse auf der Pinakoïdfläche. Starke Lichtbrechung.

Diese krystallographisch-optische Untersuchung verdanke ich Hrn. Prof. Dr. Deecke.

[1]) H. Biltz, diese Berichte 26, 1957 (1893).
[2]) E. v. Meyer, Journ. prakt. Chem. N. F. 29, 497 (1884).
[3]) R. Nietzki, Th. Benckiser, diese Berichte 19, 303 (1886).

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{20}O_2$.
Procente: C 83.54, H 6.33.
Gef. » » 83.78, 83.30, » 6.63, 6.45.

Eine Molekulargewichtsbestimmung, die nach der Siedemethode in Benzollösung ausgeführt wurde, ergab die Werthe 345 und 337 statt 316.

Die Substanz ist demnach als Phenylbenzoïnäthyläther anzusehen.

Das Vorhandensein einer Aethoxylgruppe in ihr wurde nach der trefflichen Zeisel'schen[1]) Methode erwiesen, wobei ein Gehalt von 14.77 pCt. Aethoxyl gefunden wurde, während der Formel 14.24 pCt. Aethoxyl entsprechen. Dagegen konnte die Carbonylgruppe nicht durch die üblichen Ketonreactionen nachgewiesen werden. Weder mit Hydroxylamin, noch mit Phenylhydrazin, Semicarbazid oder Anilin konnten Reactionsproducte erhalten werden. Es kann das nicht Wunder nehmen, da nach Beckmann's[2]) Untersuchungen das ähnlich zusammengesetzte Benzpinacolin, $C_6H_5COC(C_6H_5)_2$, ebenfalls kein Oxim bildet; in beiden Körpern ist die Carbonylgruppe einerseits mit Phenyl, andrerseits mit einem drei grössere Reste bindenden Kohlenstoffatome verbunden. Wahrscheinlich liegt also ein räumliches Hinderniss vor, das die Reactionsfähigkeit der Carbonylgruppe herabsetzt.

Da sich die Carbonylgruppe nicht direct nachweisen lässt, müssen indirecte Beweise aushelfen. Gegen das Vorhandensein einer secundären Alkoholgruppe an ihrer Stelle spricht einerseits das Resultat der Analysen, ferner der Umstand, dass es nicht gelang, ein Acetylderivat zu gewinnen; hauptsächlich aber der leicht zu führende Beweis, dass bei dem Entstehen des Körpers die zur Oxydation nöthige Menge Sauerstoff vom Hydroxylaminchlorhydrat geliefert wird, wobei eine entsprechende Menge Salmiak sich bildet.

$$\underset{\text{Triphenylvinylalkohol}}{C_{20}H_{16}O} + C_2H_5OH + \underset{\text{Hydroxylaminchlorhydrat}}{NH_4OCl} = \underset{\text{Phenylbenzoïnäthyläther}}{C_{22}H_{20}O_2} + H_2O + \underset{\text{Salmiak.}}{NH_4Cl}$$

1.5 g Triphenylvinylalkohol werden mit 2.5 g Hydroxylaminchlorhydrat und 20 g wasserfreiem Alkohol während elf Stunden gekocht. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung reichlich mit Alkohol verdünnt und das gebildete Chlorammonium mit Platinchlorid gefällt, gesammelt und nach dem Glühen durch Wägung des Platins bestimmt. Dabei wurden 0.5691 g Platin, entsprechend 0.0997 g Ammoniak gewogen, während nach obiger Gleichung der angewandten Menge von 1.5 g Triphenylvinylalkohol 0.535 g Platin und 0.0937 g Ammoniak entsprechen.

---

[1]) Zeisel, Monatsh. 6, 989 (1885).
[2]) E. Beckmann, Ann. d. Chem. 252, 74.

Vollkommen aufgeklärt wurde die Constitution des Phenylbenzoï äthyläthers durch die Spaltung mit Alkali. Beim Kochen mit sel verdünntem alkoholischem Natron zerfällt er in Benzoësäure und Benzhydroläthyläther $(C_6H_5)_2CH.OC_2H_5$. Der Siedepunkt der e haltenen geringen Menge des zweiten Spaltungsproductes — der Ver such wurde in kleinem Maasstabe angestellt — wurde nach de prächtigen Siwoboloff'schen Methode zu 286—288° bestimmt sta 288°; der Aethoxylgehalt wurde der Formel entsprechend gefunde Durch Reduction geht der Benzhydroläthyläther in Diphenylmetha durch Oxydation in Benzophenon über, so dass an der Identit nicht zu zweifeln ist.

Die Spaltung des Phenylbenzoïnäthyläthers geht demgemäss nac folgendem Schema vor sich:

$$\begin{matrix}(C_6H_5)_2C.OC_2H_5\\ C_6H_5CO\end{matrix} + \begin{matrix}H\\ ONa\end{matrix} = \begin{matrix}(C_6H_5)_2CHOC_2H_5\\ +\ C_6H_5COONa\end{matrix}$$

Greifswald, Universitätslaboratorium.

---

388. H. Biltz:
Ueber eine Aenderung in der Form der Messkolben.

(Eingegangen am 6. August.)

Die übliche Form der Messkolben entspricht nicht ganz dem Zweck, zu dem die Kolben dienen sollen. Wird in ihnen nämlich eine gewisse Menge Substanz zu einem bestimmten Volumen gelöst, so macht das Mischen zu einer homogenen Lösung oft Schwierigkeiten; namentlich dann, wenn sich die Marke, wie es öfters der Fall ist, nahe dem oberen Ende des Kolbenhalses befindet. Die meist nicht grosse, im letzterwähnten Fall oft sehr kleine Luftblase erschwert ein tüchtiges Durchschütteln, so dass es längeren Schüttelns oder eines Umgiessens in einen grösseren Kolben und Zurückgiessens bedarf, ehe die Mischung vollendet ist.

Diesem manchmal recht lästigen Umstand abzuhelfen, hat die Firma Warmbrunn, Quilitz & Co. auf meine Veranlassung Messkolben construirt, die über der Marke und kurz vor dem Halsende eine kugelförmige Erweiterung tragen. Das in dieser befindliche Luftvolumen bildet beim Umschütteln eine grosse Luftblase, die ein inniges Durcheinanderfliessen der einzelnen Flüssigkeitstheile veranlasst. Wird beim Schütteln der Kolben mehrfach gedreht, so dass der Hals bald nach oben, bald nach unten zu stehen kommt, so ist binnen Kurzem eine sichere gleichmässige Mischung erreicht. Beim Auffüllen der Marke bedient man

sich zweckmässig eines Trichters, um die trockne Wandung der Kugel nicht zu benetzen, und schüttelt erst nach vollendeter Auffüllung um.

Die Firma Warmbrunn, Quilitz & Co. hat sich bereit erklärt, Messkolben dieser Form in sachgemässer Ausführung zu liefern; von mir speciell sind Kolben vom Inhalt 1 L, 500, 200, 100 ccm erprobt. Der Preis dieser Kolben stellt sich um ein geringes höher als bei der bisherigen Form.

Greifswald. Universitäts-Laboratorium.

---

389. C. Häussermann und Eugen Bauer: Ueber einige Abkömmlinge des Phenyläthers.

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 8. August.)

Das in einer früheren Abhandlung[1]) skizzirte Verhalten des Chlornitrobenzols zu einzelnen Phenolaten ist von uns in der Zwischenzeit weiter studirt worden und beschreiben wir im Nachstehenden die hierbei erhaltenen Producte sowie den gelegentlich hergestellten *p*-Oxyphenyläther.

2.4'-Dinitrophenyläther. Behufs Gewinnung dieser Verbindung wird das aus *p*-Chlornitrobenzol und *o*-Nitrophenolkalium bei 140° sich bildende, stark gefärbte Reactionsproduct mit Wasserdampf behandelt und dann im Vacuum destillirt, worauf man das Uebergegangene wiederholt aus Eisessig und schliesslich aus Alkohol umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_8N_2O_5$.

Procente: C 55.38, H 3.08, N 10.80.

Gef. » » 55.39, » 3.20, » 11.05.

Der 2.4'-Dinitrophenyläther bildet lange weisse Nadeln, welche bei 103.5° schmelzen und sich in dem ca. 210fachen Gewicht Alkohol von 17.5° oder in dem 5.5fachen Gewicht siedenden Alkohols lösen[2]).

Behandelt man den Aether in alkoholischer Lösung mit Zinn und Salzsäure, so geht er in ein Chlorhydrat über (Gef. Cl 25.4 pCt. Ber. für $(C_6H_4NH_2)_2O \cdot 2\,HCl$: 26.0 pCt.), aus dessen wässriger Lösung durch Ammoniak eine Base vom Schmp. 78 — 80° gefällt wird.

---

[1]) Diese Berichte 29, 1446.

[2]) Diesen Dinitrophenyläther konnten wir aus dem Product der Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf den Phenyläther nicht isoliren, wogegen es unschwer gelang, das früher beschriebene Isomere vom Schmp. 143.5° in reiner Form abzuscheiden.

2.2'-Dinitrophenyläther. Das in analoger Weise aus *o*-Chlornitrobenzol und *o*-Nitrophenolkalium gewonnene Präparat bildet aus Alkohol krystallisirt derbe weisse Nadeln, welche bei 114.5° schmelzen.

Analyse: Gef. Procente: C 55.02, H 3.10, N 11.05.

1 Th. Substanz erfordert circa 150 Th. Alkohol von 20° oder 3.8 Th. kochenden Alkohol zur Lösung. Durch Reduction in saurer Lösung entsteht ein Diamin, mit dessen Untersuchung wir noch beschäftigt sind.

p-Nitrophenyläther-*p*-oxybenzoësäure. Diese Verbindung wird erhalten, indem man Dikalium-*p*-oxybenzoat [1]) bei 160° unter beständigem Umrühren in die mehrfache Menge *p*-Chlornitrobenzol einträgt, worauf man die Temperatur sehr allmählich erhöht und schliesslich circa 6 Stunden lang auf 235° anhält. Dann nimmt man die Schmelze in verdünnter Natronlauge auf, filtrirt von dem nicht in Reaction getretenen Chlornitrobenzol ab und versetzt das Filtrat mit Salzsäure. Die hierdurch ausgefällte Aethersäure wird abgesaugt, gewaschen und nach dem Trocknen aus kochendem Alkohol umkrystallisirt, wodurch sie in Form kleiner farbloser Prismen erhalten wird.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_9NO_5$.

Procente: C 60.23, H 3.48, N 5.41.

Gef. » » 60.40, » 3.71, » 5.7.

Die *p*-Nitrophenyläther-*p*-oxybenzoësäure, $\overset{4}{NO_2}C_6H_4OC_6H_4\overset{4}{C}OOH$, schmilzt bei 236 — 237°. Sie ist in Wasser unlöslich und löst sich nur schwer in heissem Alkohol, Aether und Chloroform.

Das aus der freien Säure und Baryumcarbonat erhaltene Baryumsalz (Ber. Ba 20.98 pCt. Gef. 20.79 pCt.), krystallisirt aus der heissen wässrigen Lösung im wasserfreien Zustande.

Der Methylester (Ber. N 5.2 pCt. Gef. 5.2 pCt.), wird durch Behandeln der Säure mit Alkohol und Salzsäuregas auf dem Wasserbad und Umkrystallisiren des durch Wasserzusatz ausfallenden Productes aus Alkohol in Form verfilzter Nädelchen erhalten, welche bei 108—109° schmelzen und sich sehr leicht in Benzol lösen.

p-Aminophenyläther-*p*-oxybenzoësäure. Erwärmt man die Nitrosäure mit Zinn und Salzsäure unter Zusatz von etwas Alkohol einige Zeit auf dem Wasserbad und entfernt man dann aus der zuvor verdünnten und durch Erhitzen vom Alkohol befreiten Flüssigkeit das Zinn mit Schwefelwasserstoff, so scheidet sich beim Erkalten des eingeengten Filtrats ein schwer lösliches Chlorhydrat ab. Aus

[1]) Das Dikaliumsalz der *p*-Oxybenzoësäure wurde durch Eintragen einer heissen, absolut-alkoholischen Lösung von 1 Mol. der Säure in eine solche von 2 Mol. Kaliumalkoholat, Absaugen der ausfallenden Salzmasse und Trocknen derselben auf dem Wasserbad, hergestellt.

der alkalischen Lösung des Chlorhydrats fällt Essigsäure die freie Amidosäure, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol gelblichweisse, luftbeständige Blättchen darstellt.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{11}NO_3$.
Procente: C 68.12, H 4.8, N 6.11.
Gef. » » 67.91, » 5.0, » 6.50.

Die *p*-Aminophenyläther-*p*-oxybenzoësäure $\overset{4}{NH_2}C_6H_4OC_6H_4\overset{4}{C}OOH$ schmilzt bei 193—194°. Sie löst sich sehr schwer in Wasser, etwas leichter in Alkohol und in Chloroform. Das Chlorhydrat (Cl Ber. für $(C_6H_4)_2O \cdot COOH \cdot NH_2 \cdot HCl$ 13.37 pCt., Gef. 13.21 pCt.) bildet schwach grau gefärbte, in kaltem Wasser wenig lösliche Schuppen.

Das Sulfat (H_2SO_4 Ber. für $[(C_6H_4)_2O \cdot COOH \cdot NH_2]_2H_2SO_4$ 17.62 pCt., Gef. 17.78 pCt.) stellt ein krystallinisches Pulver dar, welches sich nur schwer in kaltem Wasser löst.

Das aus der freien Säure und Baryumcarbonat hergestellte Baryumsalz (Ba Ber. für $[(C_6H_4)_2O \cdot NH_2COO]_2Ba$ 23.1 pCt., Gef. 22.9 pCt.) löst sich leicht in warmem Wasser und krystallisirt daraus in Form weisser Nadeln, während das sehr leicht lösliche Natriumsalz seidenglänzende Kryställchen bildet.

Mit den gebräuchlichen Azo-Componenten, wie Resorcin, Salicylsäure, Naphtol- und Naphtylaminsulfosäuren liefert die Säure nach dem Diazotiren gelbe bis rothe Farbstoffe, welche von der Wolle aus saurem Bad aufgenommen werden.

p-Oxyphenyläther. Die Ueberführung des *p*-Aminophenyläthers in das entsprechende Phenol gelingt unschwer, wenn auch nicht verlustlos, durch Umkochen seiner mit überschüssiger Salzsäure und der berechneten Menge Nitrit versetzten Lösung. Das sich in Form eines schwarzen Oels ausscheidende Rohphenol wird durch Destilliren im Vacuum und darauffolgendes Umkrystallisiren aus einem Gemisch gleicher Volumina Benzol und Petrolbenzin gereinigt. Schliesslich nimmt man das Product in heissem Wasser auf, aus welchem es sich beim Erkalten in Form sehr feiner weisser, verfilzter Nädelchen abscheidet.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{10}O_2$.
Procente: C 77.42, H 5 38.
Gef. » » 77.28, » 5.60.

Der *p*-Oxyphenyläther schmilzt bei 84—85° und löst sich leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme des Wassers, in welchem er bei gewöhnlicher Temperatur sehr schwer löslich ist. Die kalte wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

Mit Diazobenzolchlorid liefert die alkalische Lösung einen braunrothen Farbstoff.

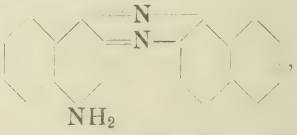
Stuttgart, Chem.-technol. Lab. d. Techn. Hochschule.

390. O. Fischer und R. Albert: Zur Kenntniss der Naphtazine.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 8. August.)

Man kennt bisher mit Sicherheit 2 Naphtazine, welche beiderseits die $\alpha\beta$-Stellung der Stickstoffatome besitzen — das zuerst von O. N. Witt aus β-Naphtochinon und $\alpha\beta$-Naphtylendiamin gewonnene, bei 275° schmelzende unsymmetrische Azin und zweitens das von P. Mathes (diese Berichte **23**, 1329) dargestellte symmetrische Naphtazin vom Schmp. 242—243°, welches Mathes aus Benzolazo-β,β-dinaphtylamin mit Salzsäure erhielt, während es später (diese Berichte **26**, 186) von O. Fischer und A. Junk auch aus $\beta\beta$-Dinaphtyl-α-Nitrosamin synthetisirt wurde. Diese Naphtazine sind schwach basische Körper, die charakteristische fluorescirende Lösungen geben. Ein anscheinend drittes Naphtazin, worin ebenfalls wenigstens auf einer Seite des Moleküles $\alpha\beta$-Stellung vorhanden sein musste, erhielten O. Fischer und A. Junk bei der Einwirkung von α-Nitroso-β-naphtylamin auf β-Naphtylamin bei Gegenwart von salzsaurem β-Naphtylamin (diese Berichte **26**, 184). Dieses sehr schwer lösliche Azin wurde neben dem symmetrischen Azin von Mathes gewonnen. Es bildet orangegelbe, wollige Nadeln vom Schmp. 296°. Schwefelsäure löst dasselbe mit grünblauer Farbe; die Lösungen in Benzol fluoresciren grün. Dasselbe ist in Eisessiglösung stärker gefärbt (purpurviolet) als die beiden bekannten Naphtazine. Es wurde damals die Vermuthung ausgesprochen, dass dieses neue Azin $\alpha\beta\beta\beta$-Naphtazin sein könne; gleichzeitig aber auch darauf aufmerksam gemacht, dass das Molekül dieses bei 296° schmelzenden Azins ein grösseres sein könne. Letzteres hat sich nun als sicher herausgestellt, da das Product als Naphtalidonaphtazin erkannt wurde. Das Molekül desselben ist also um $^1/_3$ grösser als früher angenommen wurde. Die Zusammensetzung ist statt $C_{20}H_{12}N_2$ als $C_{30}H_{19}N_3$ sichergestellt. Beide Formeln geben nahezu identische procentige Zahlen, sodass also die Analyse der Base keinen Aufschluss geben konnte. Es gelang aber das Product allerdings erst bei hoher Temperatur in β-Naphtylamin und ein Oxynaphtazin zu spalten, welches bei der Destillation über Zinkstaub das symmetrische $\alpha\beta$-Naphtazin vom Schmp. 242° lieferte. Dasselbe bei 296° schmelzende β-Naphtalido-symm.-Naphtazin wurde auch aus p-Amidonaphtazin,



durch Einwirkung von β-Naphtylamin gewonnen, sodass es also mit

grosser Wahrscheinlichkeit als *p*-Naphtalido-symm.-Naphtazin von folgender Constitution:

N . β . $C_{10}H_7$

zu betrachten ist. Es wurde ferner festgestellt, dass das αββ β-Naphtazin durchaus verschieden ist von diesem bei 296° schmelzenden Körper. Da durch die Arbeiten von P. Friedländer (diese Berichte **27**, 764) das ββ-Naphtylendiamin zugänglich geworden ist, so konnten wir durch Einwirkung von β-Naphtochinon dieses dritte Naphtazin leicht gewinnen, da wir eine kleine Probe des ββ-Naphtylendiamins durch die Güte der Farbwerke Höchst erhielten.

1 g β-Naphtochinon liess man, in wenig Eisessig gelöst und mit einer kalten Eisessiglösung von 1 g 2.3-Naphtylendiamin versetzt, 10—12 Stdn. stehen. Die Farbe der Lösung wird braunroth. Man erhitzt noch kurze Zeit und setzt Wasser zu, wobei sich ein dunkelgefärbter Niederschlag abscheidet. Derselbe wurde zunächst mit Alkohol, dann mit Aether ausgekocht und endlich aus siedendem Nitrobenzol in kleinen bräunlich-gelben Nadeln vom Schmp. 240° gewonnen. Er löst sich in concentrirter Schwefelsäure rothviolet. Vom symmetrischen Naphtazin, mit welchem er im Schmelzpunkte nahezu übereinstimmt, unterscheidet sich dieses neue Naphtazin durch die gelbgrüne Fluorescens der verdünnten Benzollösung, während bekanntlich das Mathes'sche Azin in Benzollösung prächtig himmelblau fluorescirt; und während die Eisessiglösung des Letzteren schön grün fluorescirt, löst sich das αβ,ββ-Naphtazin in Eisessig mit schwach gelbrother Farbe ohne Fluorescens.

Leider stand uns nur eine sehr kleine Menge dieses Azins zur Verfügung.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{12}N_2$.

Procente: N 10.0.

Gef. » » 9.9.

Die Base sublimirt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt unter theilweiser Zersetzung.

Naphtalido-symm.-Naphtazin. Dieses bei 296° schmelzende Product, welches nach dem Verfahren von O. Fischer und A. Junk (l. c.) leicht erhältlich ist, reinigt man zweckmässiger, als früher angegeben ist, dadurch, dass man die Schmelze mehrere Male mit Alkohol auskocht und den Rückstand aus siedendem Nitrobenzol umkrystallisirt. Man erhält so schöne, orangefarbige Nädelchen.

Eine nochmalige Analyse der Substanz gab dieselben Zahlen wie früher.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{12}N_2$.
Procente: C 85.7, H 4.3, N 10.0.
Ber. für $C_{30}H_{19}N_3$.
Procente: C 85.5, H 4.5, N 10.0.
Gef. » » 85.3, » 4.7, » 10.3.

Für das salzsaure Salz wurden früher 11 pCt. Chlor gefunden. Dasselbe war dargestellt durch Erhitzen der Base mit alkoholischer Salzsäure unter Druck. Da das Product sich nicht umkrystallisiren liess, war seine Zusammensetzung zweifelhaft. Es scheint damals ein Gemenge des einfach und zweifach salzsauren Salzes vorgelegen zu haben. Wir stellten dasselbe neuerdings durch Kochen der Base in Xylollösung mit alkoholischer Salzsäure dar und erhielten so einheitlich aussehende, röthlich-gelbe Nädelchen, welche einen Chlorgehalt von 7.3 pCt. ergaben, während sich für $C_{30}H_{19}N_3HCl$ an Chlor 7.7 pCt. berechnen.

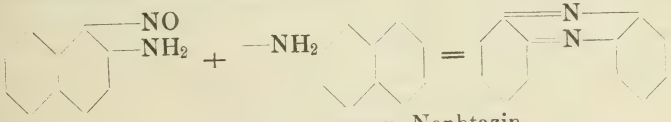
Wichtiger für die Constitution des Körpers ist die Thatsache, dass derselbe trotz seiner grossen Beständigkeit sich unter Bildung von β-Naphtylamin in ein Oxynaphtazin spalten lässt. Zu diesem Zweck wurden je 2 g des Azins mit 10 ccm Eisessig und 10 ccm conc. Salzsäure etwa 8 Stunden unter Druck auf 250° erhitzt. Die violetrothe Lösung war nun in Braungelb übergegangen, während sich eine braune krystallinische Masse abgeschieden hatte. Der Rohrinhalt wurde stark mit Wasser verdünnt und durch Natronlauge schwach alkalisch gemacht. Dann kochte man die Masse im Dampfstrom aus und filtrirte ab. Aus der braungelben Lösung scheidet sich beim Erkalten das sehr schwer lösliche Natriumsalz des Oxyazins in prachtvollen, goldglänzenden, sternförmig gruppirten Nadeln aus. Dasselbe ist sehr charakteristisch für das Oxynaphtazin. Versetzt man die kochende Lösung desselben mit Essigsäure, so scheidet sich der Oxykörper in gelben krystallinischen Aggregaten ab, welche in fast allen Lösungsmitteln überaus schwer löslich sind. Jedoch konnte er aus viel siedendem Nitrobenzol, sowie aus Benzoësäureäthyläther in hellgelben wolligen Nädelchen erhalten werden, welche nach dem Trocknen stark elektrisch werden und bei 380° noch nicht schmelzen. Die Lösungen in Benzoësäureäther fluoresciren schön blau. Eisessig löst nur Spuren des Körpers mit gelbrother Farbe und schwach grünlicher Fluorescenz. Conc. Schwefelsäure löst die Substanz dichroitisch im auffallenden Lichte blau, im durchfallenden roth. Die Substanz sublimirt nur unvollständig.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{12}N_2O$.
Procente: C 81.1, H 4.05, N 9.46.
Gef. » » 81.2, » 4.1, » 9.8.

Zur Aufklärung der Constitution dieses Oxynaphtazins wurde die Substanz entsauerstofft. Man mischte sie mit 15 Theilen Zink-

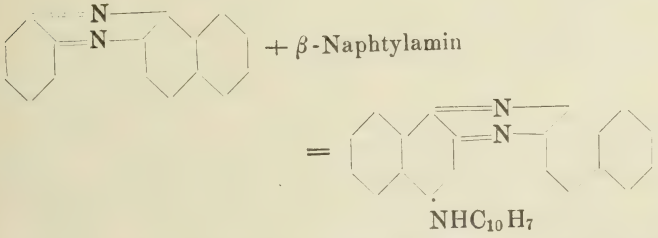
staub und erhitzte sie im Porzellantiegel. Es sublimirten feine gelbe Nädelchen heraus, welche, aus Benzolalkohol umkrystallisirt, bei 242 bis 243° schmolzen und die äusserst charakteristischen Reactionen des symm. Naphtazins von Mathes aufwiesen. Damit war nachgewiesen, dass sich die Substanz vom symm. Azin ableitet. Dass ferner die Hydroxyl-Gruppe sehr wahrscheinlich sich in der α-Stellung befindet, geht aus der im Folgenden beschriebenen Bildungsweise des Körpers aus Nitroso-β-Naphtylamin und α-Naphtylamin hervor.

Der Vorgang bei der Bildung dieses Naphtalidonaphtazins dürfte demgemäss so zu deuten sein, dass sich aus Nitroso-β-naphtylamin und β-Naphtylamin zuerst symm. Naphtazin bildet, welches ja auch als Nebenproduct bei der Reaction aufgefunden wurde. Auf dieses wirkt nun im status nascendi ein zweites Molekül β-Naphtylamin weiter ein.

I. 

symm. Naphtazin

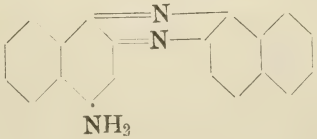
$+ NH_3 + H_2O.$

II. 

$NHC_{10}H_7$

Selbstverständlich wird kein Wasserstoff im freien Zustande abgeschieden, da derselbe entweder von einem 2. Molekül Nitrosonaphtylamin oxydirt wird, oder vom Naphtazin unter immediärer Bildung von Hydronaphtazin fixirt wird.

α-Amido-symm.-Naphtazin. Aus Nitroso-β-naphtylamin und α-Naphtylamin entsteht nach O. Fischer und E. Hepp unter Wasser- und Ammoniakabspaltung das bei 275° schmelzende, von O. N. Witt zuerst dargestellte unsymm. α-β-Naphtazin. Bei dieser Reaction entsteht jedoch immer ein rother Körper, der nach seinen Eigenschaften zu den Eurhodinen zu rechnen war. Wir haben denselben nunmehr genauer untersucht und als α-Amido-symm.-Naphtazin von folgender Constitution



NH_2

erkannt.

Will man diese Substanz als Hauptproduct gewinnen, so ist es zweckmässig, die Reaction bei niederer Temperatur anzustellen. Je 10 g Nitroso-β-naphtylamin, α-Naphtylamin und salzsaures α-Naphtylamin wurden, in 500 g Holzgeist gelöst, 3—4 Stunden zum Sieden erhitzt. Man destillirte nun den Holzgeist ab, neutralisirte mit Soda und vertrieb das überschüssige α-Naphtylamin mit Wasserdampf. Der braunrothe Rückstand wurde zunächst mit Alkohol mehrere Male ausgekocht und endlich aus siedendem Nitrobenzol umkrystallisirt. Das Product wird so in grünlich schimmernden, hellgelben Nädelchen gewonnen, welche bei ca. 325° schmelzen und bei höherer Temperatur auch ziemlich vollständig sublimiren. Es ist fast unlöslich in Benzol oder Alkohol, ertheilt aber diesen Lösungsmitteln eine lebhafte gelbgrüne Fluorescens. In Eisessig löst sich der Körper gelbroth mit intensiv brauner Fluorescens, in conc. Schwefelsäure blauviolet. Die Salze mit Mineralsäuren sind roth.

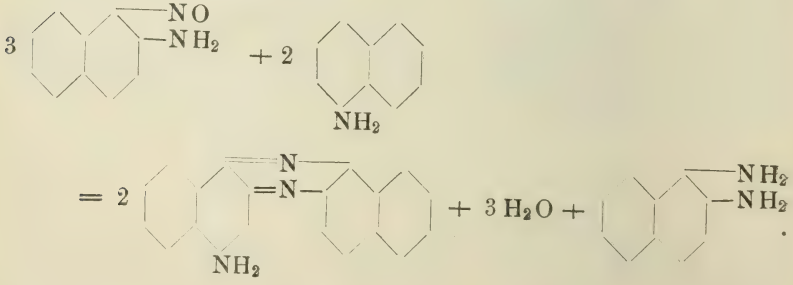
Analyse: Ber. für $C_{20}H_{13}N_3$.

Procente: C 81.3, H 4.4, N 14.2.

Gef. » » 81.5, » 4.5, » 14.5.

Dass die Substanz eine primäre Amidogruppe enthält, ergiebt sich aus ihrer Diazotirbarkeit. Die rothen alkoholischen Lösungen der Salze werden durch Zusatz von salpetriger Säure nach längerem Stehen hellgelb. Ebenso lässt sich die Amidogruppe durch Spalten mit conc. Salzsäure eliminiren und durch Hydroxyl ersetzen. Zu letzterem Zweck wurde die Spaltung genau in derselben Weise ausgeführt, wie vorhin bei der Spaltung des Naphtalidonaphtazins beschrieben. Als Spaltungsproducte wurden Ammoniak und dasselbe Oxynaphtazin erkannt, welches vorhin beschrieben ist. Dasselbe gab nach der Reinigung 9.45 Stickstoff, während sich 9.46 N berechnet. Aus demselben wurde fernerhin durch Sublimation über Zinkstaub das symmetrische Naphtazin vom Schmp. 242—243° erhalten.

Da das Amidonaphtazin aus Nitroso-β-naphtylamin und α-Naphtylamin ohne Ammoniakabspaltung entsteht und ein Derivat des symmetrischen α-β-Naphtazins ist, so kann es nur die oben erwähnte Constitution besitzen.



Da ferner, wie erwähnt, das Naphtalidonaphtazin vom Schmp. 296° bei der Spaltung dasselbe Oxynaphtazin giebt, wie das Amidonaphtazin, so folgt daraus, dass auch das Naphtalidoproduct den Substituenten in der α-Stellung besitzt. Es war daher zu erwarten, dass man bei der Einwirkung von β-Naphtylamin auf das Amidonaphtazin das bei 296° schmelzende Naphtalidoderivat erhalten würde. Dies ist der Fall. Das Amidonaphtazin wurde mit gleichen Theilen β-Naphtylamin und salzsaurem β-Naphtylamin gemischt und längere Zeit im Oelbade auf 180° erhitzt. Die Schmelze wurde alkalisch gemacht und das überschüssige Naphtylamin durch Einleiten von Wasserdampf entfernt. Der Rückstand wurde zunächst mit Alkohol, dann mit Benzol ausgekocht, endlich aus siedendem Nitrobenzol umkrystallisirt. Es wurden orangefarbige, wollige Nadeln vom Schmp. 296° erhalten, welche sich in Eisessig purpurroth ohne Fluorescens, in conc. Schwefelsäure grünstichig-blau lösten. Dies sind aber die Eigenschaften des aus Nitroso-β-naphtylamin und β-Naphtylamin gewonnenen Naphtalidonaphtazins.

Diese Untersuchung ergiebt demnach das interessante Resultat, dass bei der Einwirkung von α-Naphtylamin auf Nitroso-β-naphtylamin ein α-Amidoderivat, bei der Einwirkung von β-Naphtylamin auf denselben Nitrosokörper ein α-Naphtalidoderivat desselben symmetrischen Naphtazins entsteht.

Zum Schluss sei noch erwähnt, dass wir auch Versuche angestellt haben, die Molekulargrössen der 3 Naphtazine zu bestimmen. Dies ist jedoch in befriedigender Weise bisher nur beim symmetrischen Naphtazin vom Schmp. 242—243° gelungen. Die beiden anderen Azine gaben wegen ihrer Schwerlöslichkeit keine brauchbaren Resultate.

0.4389 g symmetrisches Naphtazin, in 21.1 g Naphtalin gelöst, gaben eine Depression des Erstarrungspunktes des Naphtalins von 0.525°.

0.7976 g in 21.1 Naphtalin gaben 0.905° Depression.

Ber. M 280; gef. M I. 277, II. 292.

Mittel 284.5.

391. C. Paal und C. Demeler: Ueber zwei isomere Bromdiphenacyle.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 8. August.)

Bei Untersuchungen über die Einwirkung des Bromacetophenons auf Natriummalonsäureäther fanden W. Kues und der Eine von uns[1]) in den durch wässriges Alkali nicht verseifbaren Producten der Reaction eine in Nadeln krystallisirende bromhaltige Substanz, welche damals ihrer geringen Menge wegen nicht weiter beachtet wurde.

Demselben Körper begegneten ein paar Jahre später A. Hoermann und der Eine von uns[2]), als wir die durch verdünntes, wässriges Alkali nicht verseifbaren Nebenproducte studirten, welche bei der Einwirkung von Bromacetophenon auf Natracetessigester neben dem Hauptproduct — Phenacylacetessigester — entstehen. Es gelang uns damals, aus diesen Nebenproducten den Diphenacylacetessigester und die erwähnte bromhaltige Substanz vom Schmp. 153° abzuscheiden, letztere allerdings wieder nur in geringer Quantität. Auf Grund der Analyse, deren Unrichtigkeit sich erst später herausstellte, schrieben wir der Substanz die Formel $C_{16}H_{13}BrO$ zu. Die Untersuchung wurde dann wegen Mangel an Material nicht weiter geführt.

Als wir kürzlich zu synthetischen Zwecken Diphenacylacetessigester darstellten und bemüht waren, diesen werthvollen Körper in besserer Ausbeute zu erhalten, wurden auch einige Gramm des bromhaltigen Nebenproducts gewonnen, welches sich jedoch als ein Gemenge zweier Verbindungen von der gleichen empirischen Zusammensetzung $C_{16}H_{13}BrO_2$ herausstellte, die sich auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit leicht von einander trennen liessen. Die höher schmelzende Substanz (Schmp. 161°) war identisch mit der seiner Zeit von W. Kues, A. Hoermann und dem Einen von uns erwähnten Verbindung (loc. cit.), welche wir damals, wie der zu niedrig angegebene Schmp. 153° zeigt, nicht in ganz reinem Zustande in Händen hatten. Dieselbe Substanz wurde neuerdings von A. Pusch[3]) auf dem von Kues und Paal eingeschlagenen Wege erhalten und ihr die Formel $C_{18}H_{15}BrO_3$ zuertheilt. Ihre richtige Zusammensetzung ermittelte kürzlich V. Fritz[4]), welcher sie aus Phenacylbromid und Natriumalkoholat oder alkoholischer Natronlauge in grösserer Quantität gewann. V. Fritz zeigte, dass die Verbindung bei der Reduction Brom abgiebt und in Diphenacyl übergeht. Sie

---

[1]) Diese Berichte 19, 3146.
[2]) Diese Berichte 22, 3225.
[3]) Diese Berichte 28, 2102.
[4]) Diese Berichte 28, 3028; 29, 1750.

ist daher als Bromdiphenacyl, nach folgender Gleichung entstanden, aufzufassen:

$$2\,C_6H_5CO\,CH_2Br + NaOH = C_6H_5CO\,CHBr\,.\,CH_2CO\,C_6H_5 + NaBr + H_2O.$$

Die von uns isolirte, niedriger schmelzende und leichter lösliche Substanz (Schmp. 129°) zeigte dieselbe Zusammensetzung $C_{16}H_{13}BrO_2$. Durch nascirenden Wasserstoff wird sie ebenfalls in Diphenacyl übergeführt. Beide Körper müssen also in sehr naher chemischer Beziehung zu einander stehen, eine Annahme, die besonders durch die Thatsache gestützt wird, dass es leicht gelingt, das niedrig schmelzende Bromdiphenacyl durch Kochen in alkoholischer Lösung in das höher schmelzende Isomere umzuwandeln.

Da bei der Einwirkung von Phenacylbromid auf Natracetessigester nur sehr geringe Ausbeuten an beiden Isomeren erhalten werden, so versuchten wir, ob es nicht möglich sei, auf dem von Fritz eingeschlagenen einfacheren Wege auch zu dem niedrig schmelzenden Bromdiphenacyl zu gelangen. Wir hofften, nachdem einmal die Eigenschaften des Körpers bekannt waren, denselben in den Mutterlaugen vom schwerer löslichen, hochschmelzenden Isomeren auffinden zu können. Zu unserer grossen Ueberraschung erhielten wir aber, genau nach den Angaben von Fritz arbeitend, das hochschmelzende Bromdiphenacyl überhaupt nicht, sondern ausschliesslich die von uns gesuchte Verbindung vom Schmp. 129°. Selbst als wir den Versuch nicht in der Kälte, wie Fritz vorschreibt, sondern bei Zimmertemperatur vornahmen und an Stelle von Natriumalkoholat alkoholische Kalilauge in geringem Ueberschuss anwandten, entstand wieder nur die letztgenannte Verbindung. Den höher schmelzenden Körper darzustellen, gelang erst, als die alkoholische Bromacetophenonlösung mit alkoholischer Kalilauge oder Natriumalkoholat mehrere Stunden auf dem Wasserbade gelinde erwärmt wurde. Aber auch jetzt bestand das Reactionsproduct nur zu $^1/_3$ aus dem bei 161° schmelzenden und zu $^2/_3$ aus dem bei 129° schmelzenden Isomeren.

Da, wie schon erwähnt, das niedriger schmelzende Bromdiphenacyl durch Erhitzen in das höher schmelzende umgelagert wird, erscheint es uns zweifellos, dass auch bei dem letztgenannten Versuch zuerst die Verbindung vom Schmp. 129° gebildet und erst durch die Wirkung der Wärme in das Isomere übergeführt wurde.

Da beide Verbindungen bei der Reduction Diphenacyl liefern und die eine in die andere übergeführt werden kann, so muss in beiden das Brom an eines der zwei im Diphenacyl vorhandenen mittelständigen Kohlenstoffatome gebunden sein. In diesem Falle ist aber Isomerie nur denkbar, wenn wenigstens in einem der beiden Bromdiphenacyle ein Sauerstoffatom nicht als Keton- sondern als Hydroxyl-

sauerstoff enthalten ist. Folgende Formeln kommen hierbei in Betracht:

I. $C_6H_5 . CO . CHBr . CH_2 . CO . C_6H_5$.
II. $C_6H_5 . C(OH) : CBr . CH_2 . CO . C_6H_5$.
III[1]). $C_6H_5 . CO . CHBr . CH : C(OH) . C_6H_5$.
IV. $C_6H_5 . C(OH) : CBr . CH : C(OH) . C_6H_5$.

Das Bromdiphenacyl würde dann zu den bisher nur in geringer Zahl bekannten Verbindungen zu rechnen sein, welche sowohl in der Keton- als auch in der Enolform existenzfähig sind, Verbindungen, deren Kenntniss man den interessanten Untersuchungen von Guthzeit[2]), Claisen[3]) und W. Wislicenus[4]) verdankt.

Es liegt aber auch die Möglichkeit vor, dass beiden Bromdiphenacylen ein und dieselbe Structurformel II, III oder IV zukommt und dass sie nur stereochemisch verschieden sind, beispielsweise unter Zugrundelegung der Formel II in folgender Art:

$Br . \overset{\cdot\cdot}{C} . CH_2 . CO . C_6H_5$ und $C_6H_5 . CO . CH_2 . \overset{\cdot\cdot}{C} . Br$
$C_6H_5 . \overset{\cdot\cdot}{C} . OH$ $C_6H_5 . \overset{\cdot\cdot}{C} . OH$

Bromdiphenacyl, Schmp. 129°, $C_{16}H_{13}BrO_2$.

Wie eingangs erwähnt, haben wir diese Substanz zuerst in den Nebenproducten, welche sich bei der Einwirkung von Phenacylbromid auf Natracetessigester bilden, aufgefunden. Die Nebenproducte, welche aus einer öligen Substanz und drei krystallisirenden Körpern, den beiden Bromdiphenacylen und dem Diphenacylacetessigester, bestehen, werden vom Hauptproduct, dem Phenacylacetessigester, durch Behandlung mit 2procentiger wässriger Kalilauge in der Kälte getrennt, wobei letzterer unter Verseifung in Lösung geht[5]). Als an Stelle der 2procentigen Kalilauge concentrirteres Alkali (6 pCt. KHO) angewendet wurde, bemerkten wir, dass die Nebenproducte frei von Diphenacylacetessigester waren und nur aus dem Oel und den zwei Bromdiphenacylen bestanden. Offenbar wird durch die 6procentige Lauge auch der Triketonester verseift, obwohl derselbe nach Beobachtungen von Hoermann und dem Einen von uns (loc. cit.) in krystallisirtem Zustande von ätzendem Alkali in der Kälte nur schwierig angegriffen wird.

Durch dieses Verhalten des Esters wird die Isolirung der beiden Bromdiphenacyle sehr vereinfacht. Man verreibt den nicht verseif-

[1]) Die Formel III erscheint am wenigsten wahrscheinlich, da erfahrungsgemäss die Enolisation (Umlagerung der Form . CO . CH< in . C(OH : C<) am leichtesten dann stattfindet, wenn der mit dem Carbonyl verbundene Methankohlenstoff einen negativen Rest (in unserem Falle das Bromatom) enthält; s. Claisen, diese Berichte **25**, 1736 und Ann. d. Chem. **291**, 37.

[2]) Ann. d. Chem. **285**, 35.
[3]) Ann. d. Chem. **291**, 25 u. 111.
[4]) Ann. d. Chem. **291**, 147.
[5]) Diese Berichte **16**, 2865.

baren Antheil, welcher eine öldurchtränkte, krystallinische Masse darstellt, in der Kälte mit wenig Alkohol und löst den auf diese Weise von öliger Substanz befreiten Rückstand in der eben nöthigen Menge siedenden Alkohols. Beim Erkalten scheidet sich das Isomere vom Schmp. 161° in derben Prismen, die Verbindung vom Schmp. 129° dagegen in feinen, weissen Nadeln aus. Die Mutterlauge enthält überwiegend letztere Substanz. Zur Trennung giebt man zu der krystallinisch erstarrten Masse vorsichtig kaltes Benzol, welches nur die niedrig schmelzende Verbindung rasch und leicht löst.

Zur vollständigen Reinigung krystallisirt man den durch Verdunsten der benzol-alkoholischen Lösung erhaltenen Rückstand wiederholt aus verdünntem Alkohol um, bis die Substanz den Schmp. 129° zeigt. Ist dies nach zwei- bis dreimaligem Umkrystallisiren nicht der Fall, so ist nochmalige Behandlung mit Benzol erforderlich.

Das reine Bromdiphenacyl ist in Essigäther, Chloroform und Benzol sehr leicht, etwas schwerer in Alkohol löslich und wurde aus allen Lösungsmitteln stets nur in Form feiner, weisser Nadeln erhalten.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{13}BrO_2$.
Procente: C 60.57, H 4.10, Br 25 24.
Gef. » » 60.15, » 4.16, » 24.59.

Weit einfacher und ergiebiger gestaltet sich die Darstellung der Verbindung nach dem Verfahren, welches von V. Fritz zur Gewinnung des bei 161° schmelzenden Isomeren angegeben wurde. Wie schon erwähnt, wird hierbei stets, gleichgültig ob man mit Natriumalkoholat oder alkoholischer Kalilauge bei Eiskälte oder bei Zimmertemperatur operirt, nur das niedrig schmelzende Isomere gebildet, welches sich aus der Lösung direct krystallinisch abscheidet. Die Mutterlaugen, die nach Bromacetophenon riechen, waren niemals rothbraun, sondern nur gelb gefärbt. Als Ausgangsmaterial diente von uns dargestelltes, reines Bromacetophenon und ein von Kahlbaum bezogenes Präparat, das an Reinheit ebenfalls nichts zu wünschen übrig liess.

Aus 10 g Phenacylbromid erhielten wir regelmässig 5 g reines, einmal aus Alkohol umkrystallisirtes Bromdiphenacyl, dabei ist das in der Mutterlauge gelöst gebliebene nicht mit eingerechnet.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{13}BrO_2$.
Procente: C 60.57, H 4.10, Br 25.24.
Gef. » » 60.34, » 4.32, » 24.98.

Phenylhydrazin in ätherischer Lösung wirkt auf die Verbindung nicht ein.

Kocht man Bromdiphenacyl mit überschüssigem Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung einige Minuten, so wird ein Theil des Broms abgespalten und es resultirt ein mit viel Harz verunreinigtes, krystal-

linisches Product, das noch nicht näher untersucht wurde. Auch Hydroxylamin wirkt in verdünnter, alkoholischer Lösung selbst bei einstündigem Kochen auf die Substanz nicht merklich ein. Beim Erhitzen mit Anilin in essigsaurer Lösung wird das Brom theilweise eliminirt und man erhält ein Gemenge zweier in Nädelchen krystallisirender Körper, welche auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in Alkohol getrennt werden können.

Diphenacyl, $C_{16}H_{14}O_2$.

Wie V. Fritz gezeigt hat, geht das bei 161° schmelzende Isomere durch Reduction leicht in Diphenacyl über. Ebenso verhält sich das Bromdiphenacyl vom Schmp. 129°, welches in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub reducirt wurde. Nach einstündigem Kochen ist alles Brom eliminirt. Neben dem in Alkohol und Aether schwer löslichen Diphenacyl bilden sich reichliche Mengen von öligen, nicht flüchtigen Producten und auch Acetophenon, das durch Geruch und Flüchtigkeit identificirt wurde. Das Diphenacyl erhielten wir nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol in prächtigen, langen, weissen, bei 145—146° schmelzenden Nadeln, welche die charakteristische Farbenreaction mit conc. Schwefelsäure zeigten. Es war vollkommen bromfrei.

Die Ausbeute liess zu wünschen übrig.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{14}O_2$.

Procente: C 80.67, H 5.88.

Gef. » » 80.37, » 6.52.

Bromdiphenacyl, Schmp. 161°, $C_{16}H_{13}BrO_2$.

Die Darstellung dieser Verbindung aus den nicht verseifbaren Nebenproducten der Einwirkung von Phenacylbromid auf Natracetessigester und ihre Trennung vom niedrig schmelzenden Isomeren wurde vorstehend beschrieben. Die Substanz krystallisirt aus Alkohol in derben Nadeln, aus Chloroform in grossen, wasserklaren, flächenreichen Krystallen.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{13}BrO_2$.

Procente: C 60.57, H 4.10, Br 25.24.

Gef. » » 60.71, » 4.22, » 25.43.

Aus Phenacylbromid und Natriumalkoholat oder alkoholischer Kalilauge entsteht die Verbindung im Gegensatz zu den Angaben von Fritz erst bei mehrstündigem, gelinden Erwärmen auf dem Wasserbade. Die Flüssigkeit färbt sich hierbei gelb. Das Auftreten einer rothbraunen Färbung wurde nicht beobachtet. Beim Erkalten krystallisirt ein Gemenge der beiden Isomeren, welches ungefähr zu $^1/_3$ aus der hoch schmelzenden, zu $^2/_3$ aus der niedriger schmelzenden Verbindung besteht, welche in der schon angegebenen Weise durch kaltes Benzol getrennt werden.

Wie eingangs erwähnt, ist es auch gelungen, das niedrig schmelzende Bromdiphenacyl in das vom Schmp. 161° umzulagern. Die Umlagerung wurde durch 6—7stündiges Kochen in conc. alkoholischer Lösung bewerkstelligt. Beim Erkalten erstarrte die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei, welcher mit wenig kaltem Benzol behandelt wurde. Auf diese Weise bekamen wir ungefähr $^1/_3$ der angewandten Substanz in Gestalt des reinen, bei 161° schmelzenden Bromdiphenacyls. Die übrigen $^2/_3$ erwiesen sich als unverändert. Nebenproducte waren nicht entstanden.

Auffallend ist, dass bei Einwirkung von Bromacetophenon auf Natracetessigester, wobei nur ganz kurze Zeit erwärmt wird, doch beide Isomere neben einander in ungefähr gleicher Menge entstehen. Der Betrag der Umlagerung des einen Isomeren in das andere scheint also nicht bloss von der Dauer des Erhitzens, sondern auch von anderen, bis jetzt unbekannten Factoren abhängig zu sein.

Das bei 161° schmelzende Bromdiphenacyl wird von Phenylhydrazin in der Kälte nicht angegriffen. Erhitzt man es mit diesem Reagens in essigsaurer Lösung, so wird das Brom theilweise eliminirt. Anilin bewirkt gleichfalls partielle Bromabspaltung; ausserdem wurde ein in gelben Täfelchen krystallisirender, bromhaltiger Körper vom Schmp. 164° erhalten.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

---

392. Stephan S. Minovici: Ueber einige aromatische Oxazole und Imidazole.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 10. August.)

Nach der Beobachtung von E. Fischer[1]) vereinigen sich Benzaldehyd und Benzaldehydcyanhydrin bei Einwirkung von Salzsäure zu β,μ-Diphenyloxazol.

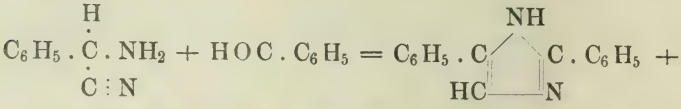
Auf Veranlassung des Hrn. Prof. E. Fischer habe ich diese Reaction benutzt für die Bereitung von neuen Oxazolen durch Combination von Benzaldehydcyanhydrin mit Anisaldehyd, Cuminol und Zimmtaldehyd, ferner von Anisaldehydcyanhydrin mit Bittermandelöl, Anisaldehyd, Cuminol und Zimmtaldehyd. In allen 7 Fällen verläuft die Reaction in gleichem Sinne, erfordert aber verschieden lange Zeit und giebt sehr verschiedene Ausbeute. In zwei Fällen (Combination von Anisaldehyd mit Benzaldehydcyanhydrin und Anisaldehydcyanhydrin mit Bittermandelöl) wurden als Nebenproduct die Verbin-

[1]) Diese Berichte 29, 205.

dungen der Aldehyde mit den aus den Nitrilen entstandenen Amide isolirt.

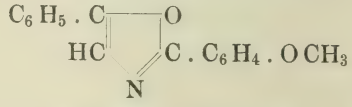
Der Entstehung der Oxazole aus Cyanhydrinen habe ich ferne eine neue Synthese der Imidazole nachgebildet, indem ich die Amino nitrile unter den gleichen Bedingungen mit den aromatischen Alde hyden combinirte.

So erhielt ich aus Phenylaminoacetonitril und Bittermandelö das bisher unbekannte β,μ-Diphenylimidazol nach folgender Glei chung:



Dass der Vorgang in der That der Bildung des Oxazols gan analog ist, beweist die weitere Beobachtung, dass das gleiche Diphenyl imidazol aus β,μ-Diphenyloxazol durch Erhitzen mit Ammoniak ana log der von M. Lewy[1]) und später von Japp und Murray[2]) aus geführten Synthese des α,μ-Diphenylimidazols und des α,β,μ-Diphenyl methylimidazols entsteht.

β-Phenyl-μ-methoxyphenyloxazol,



Ein Gemisch von 15 g käuflichem Anisaldehyd, 15 g Benzaldehyd cyanhydrin (äquimolekulare Mengen) und 100 g reinem trocknem Aether wurde in Eis gekühlt und mit trocknem Salzsäuregas gesättigt; gegen Schluss der Operation schied die Lösung einen Krystallbrei ab. Nach weiterem 24stündigen Stehen wurde filtrirt und mit Aether gewaschen.

Die Menge der Krystalle, welche das Hydrochlorat des Oxazols sind, betrug 18 g. Sie wurden in der 4fachen Menge absolutem Al kohol heiss gelöst. Beim Erkalten schied sich das reine Salz in farb losen Nadeln oder Prismen ab.

Um die Krystallisation möglichst vollständig zu machen, ist es vortheilhaft, in die alkoholische Lösung etwas gasförmige Salzsäure einzuleiten, weil das Salz schon durch Alkohol eine partielle Disso ciation erleidet. Die Ausbeute betrug 10 g. Im Exsiccator getrocknet, hat es die Zusammensetzung $C_{16}H_{14}NO_2Cl$.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{14}NO_2Cl$.

Procente: C 66.78, H 4.86, N 4.86, Cl 12.17.

Gef. » 66.52, » 5.09, » 4.76, » 12.12.

[1]) Diese Berichte 21, 2194.

[2]) Japp und Murray, diese Berichte 26, Ref. 496.

Das Hydrochlorat schmilzt gegen 173—174° unter lebhafter Entwicklung von Salzsäure. Schon durch kaltes Wasser wird es in die Base verwandelt. Will man grössere Mengen der letzteren bereiten, so löst man das Hydrochlorat in wenig Alkohol und fällt die Base durch Zusatz von Wasser. Dieselbe erstarrt sofort und wird am besten aus warmem Ligroïn umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{13}NO_2$.

Procente: N 5.57.

Gef. » » 5.43.

Die Verbindung schmilzt bei 99° und destillirt über 360°. In Wasser ist sie äusserst schwer löslich und mit Wasserdämpfen sehr wenig flüchtig. Sie löst sich sehr leicht in Alkohol und Aether, aber ziemlich schwer in kaltem Ligroïn. Mit Pikrinsäure bildet sie ein in Alkohol schwer lösliches Salz, welches gegen 195° unter Zersetzung schmilzt. Das Sulfat schmilzt bei 225°, und das Nitrat bei 116°.

Methoxybenzylidenmandelsäureamid,

$CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot CO \cdot CH \cdot OH \cdot C_6H_5$.

Lässt man die ätherische Mutterlauge vom salzsauren β-Phenyl-μ-methoxyphenyloxazol verdunsten, am besten bei einer Temperatur von ca. 8°, so scheiden sich weisse Kryställchen ab, welche von unverändertem Ausgangsmaterial durchtränkt sind. Man saugt dieselben auf der Pumpe ab, wäscht sie mit wenig alkoholhaltigem Aether aus und krystallisirt sie aus absolutem Alkohol um. Die Ausbeute betrug 3 g. Der Körper schmilzt bei 182° und löst sich in warmem Alkohol, aber nicht in Wasser, Aether und Ligroïn.

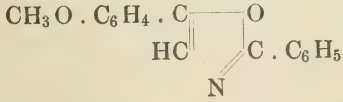
Analyse: Ber. für $C_{16}H_{15}O_3N$.

Procente: C 71.37, H 5.57.

Gef. » » 71.00, » 5.81.

Durch Erhitzen mit verdünntem Alkohol auf 180° wird er in Ammoniak, Anisaldehyd und Mandelsäure gespalten.

β-Methoxyphenyl-μ-phenyloxazol,



Eine Lösung von 11 g Anisaldehydcyanhydrin und 6 g Benzaldehyd in 40 Th. Aether wird mit trocknem Salzsäuregas gesättigt, wobei die Lösung rothbraune Farbe annimmt. Nach 24stündigem Stehen schieden sich in reichlicher Menge Krystalle ab, welche mit Aether gewaschen und im Exsiccator getrocknet wurden. Das Rohproduct betrug 5 g. Es ist eine Mischung von ungefähr gleichen Theilen des Oxazolhydrochlorats und des von Tiemann und Köhler[1])

[1]) Diese Berichte 14, 1976.

bereits beschriebenen, bei 160° schmelzenden Methoxymandelsäureamids, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH_2$. Um die beiden Verbindungen zu trennen, versetzt man das Gemenge mit Wasser, setzt verdünnte Natronlauge zu und erwärmt etwas auf dem Wasserbade. Dadurch wird ein Oel gefällt, das beim Erkalten erstarrt. Beim Schütteln mit Aether geht nur das Oxazol in Lösung. Es wird nach Verdampfen des Aethers aus Ligroïn umkrystallisirt. Es bildet feine Nadeln, die bei 84—85° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{13}O_2N$.

Procente: C 76.45, H 5.17, N 5.57.

Gef. » » 76.48, » 5.31, » 5.61.

Das Hydrochlorat fällt beim Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung der Base krystallinisch aus. Es schmilzt bei 195° unter lebhafter Entwicklung von Salzsäure. Es kann auch aus Alkohol umkrystallisirt werden, wird aber von Wasser zerlegt.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{14}O_2NCl$.

Procente: Cl 12.34.

Gef. » » 12.10.

Auch dieses Oxazol ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, schwer löslich in Ligroïn und unlöslich in Wasser.

Benzylidenmethoxymandelsäureamid,

$C_6H_5 \cdot CH : N \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$.

Die Verbindung, welche mit dem oben beschriebenen Methoxybenzylidenmandelsäureamid isomer ist, entsteht wie jenes als Nebenproduct bei der vorher beschriebenen Reaction, nur in etwas geringerer Ausbeute. Die ätherische Mutterlauge wird in derselben Weise darauf verarbeitet. Die Substanz ist unlöslich in Wasser und Aether, löslich in warmem Alkohol und schmilzt bei 183°.

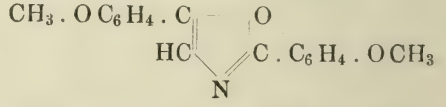
Analyse: Ber. für $C_{16}H_{15}O_3N$.

Procente: C 71.37, H 5.57, N 5.20.

Gef. » » 71.18, » 5.91, » 5.27.

Durch verdünnten Alkohol wird sie bei 180° gespalten in Ammoniak, Benzaldehyd und eine Säure, welche gegen 230° sublimirt ohne zu schmelzen und welche nicht näher untersucht wurde.

β,μ-Dimethoxyphenyloxazol,



3 g Anisaldehydcyanhydrin und 2.4 g Anisaldehyd wurden in 50 ccm absolutem Aether gelöst und mit Salzsäuregas gesättigt. Nach einer Stunde begann in der weinrothen Flüssigkeit die Abscheidung von Krystallen, welche nach 2 Tagen filtrirt wurden. Die Ausbeute

betrug 1 g. Wie bei dem vorhergehenden Oxazol erhält man auch hier, aber in geringerer Menge, das Methoxymandelsäureamid. Die Trennung geschah wie zuvor.

Durch Umkrystallisiren aus Ligroïn wurde das Oxazol in hübschen Prismen erhalten, welche bei 145° schmelzen und in Ligroïn etwas schwerer löslich sind als das letztbeschriebene Oxazol.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{15}O_3N$.

Procente: C 72.59, H 5.70.

Gef. » » 72.91, » 5.69.

Das Hydrochlorat schmilzt bei 195° unter Zersetzung.

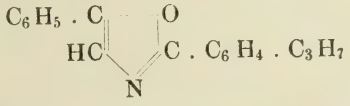
Analyse: Ber. für $C_{17}H_{16}O_3NCl$.

Procente: Cl 11.17, N 4.40.

Gef. » » 11.12, » 4.57

Bemerkenswerth ist, dass in der ätherischen Mutterlauge dieses Oxazols keine Spur eines Analogon des Benzylidenmandelsäureamids zu finden war, sondern nur unverändertes Ausgangsmaterial. Dasselbe ist auch bei der Bildung der folgenden Oxazole der Fall.

β-Phenyl-μ-propylphenyloxazol,



Käufliches Cuminol und Mandelsäurenitril in molekularen Mengen (2 g) wurden in der beschriebenen Weise behandelt. Nach zwei Tagen begann die Abscheidung der Krystalle und nach einer Woche betrug ihre Menge 0.5 g. Das Salz ist in Alkohol leicht löslich; es schmilzt bei 152° unter Zersetzung und krystallisirt in Prismen.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{18}ONCl$.

Procente: Cl 11.81.

Gef. » » 11.85.

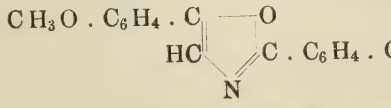
Die freie Base erhält man aus der alkoholischen Lösung des Hydrochlorats durch verdünnte Natronlauge, als Oel, welches nach einiger Zeit erstarrt. Der Schmelzpunkt der Krystalle ist 50°. Der Siedepunkt liegt über 360°. Die Base wurde als Oel analysirt.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{17}ON$.

Procente: C 82.12, H 6.46, N 5.32.

Gef. » » 81.82, » 6.63, » 5.54.

β-Methoxyphenyl-μ-propylphenyloxazol,



Man erhält es aus Cuminol und Anisaldehydcyanhydrin. Das Hydrochlorat ist leicht löslich in Alkohol. Es krystallisirt in kleinen Nadeln und schmilzt gegen 160° unter Zersetzung.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{20}O_2NCl$.

Procente: Cl 10.70.

Gef. » » 10.85.

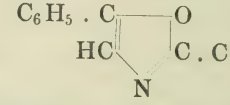
Die Base gewinnt man daraus in der schon öfters beschriebenen Weise in Form kleiner Nadeln, welche bei 55° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{19}O_2N$.

Procente: C 77.81, H 6.48, N 4.77.

Gef. » » 77.59, » 7.06, » 4.56.

β-Phenyl-μ-cinnamenyloxazol,



Aus Zimmtaldehyd mit Mandelsäurenitril. Die Darstellung ist mit vielen Schwierigkeiten verknüpft. Auch hier wurden molekulare Mengen in Aether gelöst und in die Lösung Salzsäuregas eingeleitet, bis dieselbe sich rothbraun färbt. Nach 8 Tagen schied sich das Hydrochlorat in Krystallen ab. Die Ausbeute an Rohproduct betrug ungefähr 25 pCt. des angewandten Cyanhydrins.

Das Salz ist in Alkohol leicht löslich, lässt sich daraus jedoch nicht umkrystallisiren, sondern muss durch Zusatz von Aether und Einleiten von Salzsäure gefällt werden. So erhält man es in Form sehr kleiner Kryställchen vom Schmp. 125°.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{14}ONCl$.

Procente: Cl 12.46.

Gef. » » 12.50.

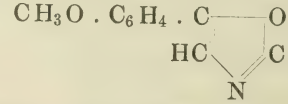
Die freie Base krystallisirt aus Ligroïn in büschelförmig angeordneten Nadeln vom Schmp. 62°.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{13}ON$.

Procente: N 5.26.

Gef. » » 5.23.

β-Methoxyphenyl-μ-cinnamenyloxazol,



Es entsteht aus Anisaldehydcyanhydrin und Zimmtaldehyd gerade so wie die vorhergehende Verbindung. Nach 2 Tageu beginnt die Krystallisation, nach 5 Tagen wurden die Krystalle abgesaugt und mit Aether gewaschen. Die Menge des Hydrochlorats war 20 pCt. des angewandten Cyanhydrins.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{15}NO_2$.

Procente: C 77.97, H 5.41.

Gef. » » 78.13, » 5.33.

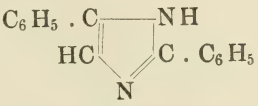
Die freie Base schmilzt bei 99 — 100°. Das reine Hydrochlorat schmilzt gegen 175° unter Zersetzung.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{16}O_2NCl$.

Procente: Cl 11.32.

Gef. » » 11.43.

β,μ-Diphenylimidazol,



1. Darstellung aus β,μ-Diphenyloxazol. 2 g Diphenyloxazol wurden mit 10 ccm möglichst gesättigter alkoholischer Ammoniaklösung 6 — 7 Stunden auf 300° erhitzt. Beim Erkalten schieden sich Krystalle ab. Die Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft, bis Alkohol und Ammoniak verjagt waren. Dabei hinterblieb ein gelbes, nur langsam erstarrendes Oel. Dasselbe wurde in warmer sehr verdünnter Salzsäure gelöst, filtrirt, und die beim Erkalten ausfallenden kleinen Nadeln aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Die so entstehenden asbestartigen Krystalle sind das Hydrochlorat. Die Ausbeute betrug 1.5 g. Das Salz schmilzt gegen 273° unter Zersetzung. Es ist in warmem Wasser und Alkohol ziemlich leicht, in verdünnter Salzsäure aber viel schwerer löslich.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{13}N_2Cl$.

Procente: Cl 13.84.

Gef. » » 13.92.

Die freie Base krystallisirt aus Benzol in hübschen, kleinen glänzenden Prismen, die bei 162° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{12}N_2$.

Procente: C 81.81, H 5.45, N 12.72.

Gef. » » 81.97, » 6.03, » 12.59.

Die Base ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Alkohol etc. Mit Platinchlorid giebt sie kein schwer lösliches Salz.

2. Bildung aus Phenylaminoacetonitril. — Zur Darstellung des krystallisirten Phenylaminoacetonitrils [1]), welches bis jetzt nur als langsam erstarrendes Oel beschrieben worden ist, habe ich in folgender Weise operirt: 10 g käufliches Mandelsäurenitril, gelöst in 20 g stark gesättigtem alkoholischen Ammoniak, wurden 2 Tage lang in verschlossener Flasche bei Zimmertemperatur aufbewahrt, und dann die Flüssigkeit im evacuirten Exsiccator verdunstet, wobei sich in grosser Menge Krystalle abschieden und schliesslich eine fast feste blättrige Masse zurückblieb. Durch Umkrystallisiren aus Ligroïn wurden farblose Blättchen vom Schmp. 55° erhalten, welche für die Analyse im Vacuum getrocknet wurden.

Analyse: Ber. für $C_8H_8N_2$.

Procente: N 21.21.

Gef. » » 21.03.

[1]) Diese Berichte **14**, 1967 und **13**, 2120.

Die Ausbeute ist sehr gut. Mit Natronlauge gekocht, spaltet das Nitril sich sofort in Bittermandelöl und Ammoniak.

Das Hydrochlorat erhält man durch Einleiten von Salzsäure in die ätherische Lösung des Nitrils als feine Krystalle, welche aus Alkohol umkrystallisirt werden können. Schmp. 173° unter Zersetzung.

Zur Darstellung des Diphenylimidazols kann das Rohproduct dienen. 10 g desselben wurden mit 8 g Bittermandelöl in 200 ccm absolutem Aether gelöst, und in die gut gekühlte Lösung Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Dabei schieden sich sofort Krystalle in reichlicher Menge ab. Nach 24 Stunden wurden sie abfiltrirt und mit Aether gewaschen. Das Rohproduct, welches 5 g wog, bestand ungefähr zu gleichen Hälften aus Salmiak und salzsaurem Diphenylimidazol, welche durch ihre verschiedene Löslichkeit in salzsäurehaltigem Wasser leicht zu trennen sind.

Durch Verdunsten der ätherischen Mutterlauge und durch Behandeln des dabei bleibenden Rückstandes in der oben beschriebenen Weise gelang es, noch weitere 4 g salzsaures Diphenylimidazol zu erhalten, sodass die gesammte Ausbeute 65 pCt. des angewandten Nitrils entspricht.

Zur völligen Reinigung wurde die Base in ätherischer Lösung in das Hydrochlorat verwandelt und dieses aus Alkohol umkrystallisirt. Das reine Salz schmolz bei 273° und die daraus regenerirte Base, die aus Benzol umkrystallisirt wurde, zeigte nicht nur den Schmp. 162°, sondern auch alle übrigen Eigenschaften des oben beschriebenen β,μ-Diphenylimidazols.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{13}N_2Cl$.

Procente: N 11.07.

Gef. » » 10.91.

Dieses Synthese scheint auch für die andern aromatischen Aldehyde allgemein anwendbar zu sein. Sie versagt aber für die Fettaldehyde, wie Form-, Acet- und Valeraldehyd.

Zum Schluss bemerke ich, dass das von mir erhaltene β,μ-Diphenylimidazol total verschieden ist von dem Product, welches kürzlich E. v. Meyer[1]) aus demselben Phenylaminoacetonitril dargestellt hat, denn dasselbe schmilzt, wie ich bei Wiederholung des Meyerschen Versuchs festgestellt habe, bei 195° und besitzt keinen basischen Charakter.

Im Anschluss an die obigen Versuche wurden noch einige Derivate der Oxazole dargestellt. Lässt man Chor auf die alkoholische Lösung der Oxazole einwirken, so wird der Oxazolring ähnlich wie bei der Wirkung der Chromsäure[2]) gesprengt, aber gleichzeitig participirt der

[1]) Journ. prakt. Chem. 6, 7 (1896). [2]) Diese Berichte 29, 209.

Alkohol an der Reaction und giebt ein Alkylderivat, welchem wahrscheinlich folgende Formel zukommt: $C_6H_5 . CO . CO . NH . CH\underset{OR}{C_6H_5}$.

Die Methylverbindung bezeichne ich deshalb vorläufig als: Phenylglyoxylmethoxybenzylamin. In eine durch Eis gekühlte Lösung von 2 g β, μ-Diphenyloxazol in 25 ccm Methylalkohol leitet man circa 5 Minuten lang einen ziemlich raschen Chlorstrom (etwa 5 Blasen in der Secunde) ein. Dabei erhitzt sich die Flüssigkeit. Beim Eingiessen in Wasser fällt ein Oel, welches bald erstarrt. Das Rohproduct betrug 1.8 g.

Aus wenig Methylalkohol umkrystallisirt wurde es in Form kleiner Nadeln erhalten, die bei 105° schmelzen; sie lösen sich in Alkohol, Aether, Chloroform etc., aber nicht in Wasser und Ligroïn. Durch Kalilauge wird kein Ammoniak abgespalten.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{15}O_3N$.
Procente: C 71.37, H 5.57.
Gef. » » 71.13, » 5.98.

Phenylglyoxyläthoxybenzylamin. Dasselbe wird genau so wie die vorige Verbindung mit Aethylalkohol dargestellt. Es bildet feine Nadeln, die bei 116° schmelzen, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, heissem Benzol, beinahe unlöslich in Petroläther und unlöslich in Wasser sind.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{17}O_3N$.
Procente: C 72.09, H 6.00, N 4.94.
Gef. » » 71.81, » 6.31, » 4.91.

Phenylglyoxylbenzamid, $C_6H_5 . CO . CO . NH . CO . C_6H_5$. Dasselbe ist von E. Fischer[1]) durch Oxydation des Diphenyloxazols mit Chromsäure erhalten.

Es entsteht aber auch, wenn man die Base in der 15fachen Menge Aceton mit Chlor sättigt und dann in Wasser eingiesst. Beim Abkühlen mit Eis scheidet sich dann das Phenylglyoxylbenzamid in krystallinischem Zustande ab, und kann aus Benzol umkrystallisirt werden. Die Ausbeute beträgt 80 pCt. Schmp. 143°.

Statt der Lösung in Aceton kann man ferner eine Lösung in Alkohol verwenden. Das Einleiten des Chlors ist dann aber bis zur Sättigung fortzusetzen, wobei die erst als Zwischenproducte erhaltenen Alkylverbindungen zerstört werden.

Phenylglyoxylmethoxybenzamid,
$C_6H_5 . CO . CO . NH . CO . C_6H_4 . OCH_3$.

Die Verbindung wurde durch Einleiten von Chlor in die Acetonlösung des β-Phenyl-μ-methoxyphenyloxazols auf die zuvor beschriebene

[1]) Diese Berichte 29, 209.

Weise dargestellt. Die Ausbeute betrug 65 pCt. Der Körper bildet feine Prismen vom Schmp. 150°.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{13}O_4N$.

Procente: C 67.83, H 4.59.

Gef. » » 67.58, » 5.11.

Mononitrodiphenyloxazol.

5 g des β,μ-Diphenyloxazols werden unter sorgfältiger Kühlung allmählich in 20 ccm rauchende Salpetersäure eingetragen, wobei rasch Lösung erfolgt. Man lässt $^1/_2$ Stunde stehen und giesst die Lösung dann in viel Wasser, worauf sich der Nitrokörper als hellgelbe, amorphe Masse abscheidet. Man filtrirt diese ab, wäscht sie mit Wasser und trocknet sie auf einem Thonteller. Durch Umkrystallisiren aus Eisessig erhält man hübsche gelbe Nadeln, die bei 185° unter Zersetzung schmelzen. Sie sind schwer löslich in Wasser, Benzol, Alkohol, aus denen sie in Form von Warzen wieder auskrystallisiren, aber gar nicht löslich in Aether. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{10}O_3N_2$.

Procente: C 67.66, H 3.75, N 10.52.

Gef. » » 67.46, » 4.25, » 10.54.

Kalilauge, Barytwasser bewirken keine Veränderung; auch Chlor veranlasst selbst nach längerer Einwirkung keine Spaltung.

Oxydirt man mit Chromsäure, so erhält man neben Paranitrobenzoësäure einen Körper, der wahrscheinlich als Nitroderivat des Phenylglyoxylbenzamids aufzufassen ist. Es ist jedoch nicht gelungen, ihn so rein zu erhalten, dass die Analysenzahlen völlig mit den berechneten Werthen übereinstimmten.

---

393. H. Ritthausen: Reactionen des Alloxantins aus Convicin der Saubohnen und Wicken.

(Eingegangen am 13. August.)

Es schien wünschenswerth, die Zahl der in meiner früheren Mittheilung (diese Berichte 29, 894—896) bereits angegebenen Reactionen des Alloxantins aus Convicin, um dessen Identität mit dem Alloxantin aus Harnsäure unzweifelhaft darzuthun, noch durch einige andere entscheidende Reactionen zu ergänzen.

1. Ca. 20 mg des Alloxantins wurden in kochendem, ammoniakhaltigem Wasser gelöst; die anfänglich röthliche Lösung, längere Zeit unter wiederholtem Zusatz kleiner Mengen wässrigen Ammoniaks gekocht, entfärbte sich und schied farblose Krystalle des Uramils ab; bei fortgesetztem Kochen nach weiterem Zusatz von Ammoniak wurde

sie tief purpurroth und schied, kochend bis zu kleinem Volumen concentrirt, erkaltet die bekannten goldgrün glänzenden, rothen Krystalle des Murexids in grosser Zahl ab.

2. Mit Salmiaklösung gekocht schieden sich schon bald feine glänzende Krystallnadeln ab, — Uramil oder Amidobarbitursäure —, die abfiltrirt und zwischen Fliesspapier getrocknet sich als feine, seidenglänzende, farblose Krystallnadeln von folgendem Verhalten darstellten. Sie lösten sich leicht und ohne Zersetzung in concentrirter Schwefelsäure, Wasser fällte aus dieser Lösung unverändertes Uramil als weisse körnige Substanz (Liebig und Wöhler); mit Quecksilberoxyd und Ammoniak gekocht entstand die pupurfarbene Lösung des Murexids; in Kalilauge sind die Krystalle leicht löslich ohne Ammoniakbildung.

3. 0.2 g des Alloxantins wurden nach den Angaben von E. Mulder (diese Berichte 6, 1236) kochend gelöst, mit 0.1 g krystallisirtem Cyanamid (CN_2H_2) (bereitet nach der vortrefflichen Vorschrift von Volhard aus Schwefelharnstoff und feuchtem Quecksilberoxyd) gemischt, worauf sich nach kurzem Kochen ein pulvriger, schnell sich absetzender Körper — Isoharnsäure — bildete, der abfiltrirt und in wenig Kalilauge gelöst sich aus dieser Lösung nach Uebersättigung mit Salzsäure in äusserst voluminösen, gallertartigen Flocken abschied, völlig gleich der Isoharnsäure Mulder's aus Harnsäure-Alloxantin und Cyanamid.

Sämmtliche von mir angegebenen Reactionen und alle sonstigen Eigenschaften des aus Convicin erhaltenen Alloxantins zeigen somit eine so vollständige Uebereinstimmung mit denen des Alloxantins aus Harnsäure, dass über ihre Identität kein Zweifel mehr obwalten kann. Dieser Nachweis hat insofern wohl einige Bedeutung, als damit das Vorkommen und die synthetische Erzeugung von Abkömmlingen der Harnsäure in Pflanzensamen dargethan ist, nachdem das Vorkommen von Xanthin, Hypoxanthin, Arginin, Theophyllin u. a. m. bereits vor längerer Zeit von Kossel, Schulze u. A. erkannt wurde. Da Convicin auch die allbekannte Harnsäurereaction mit Salpetersäure und Ammoniak oder Kali giebt, könnte man es, wenn das nicht zu trivial wäre, auch als Pflanzen-Harnsäure bezeichnen.

394. H. Ritthausen: Vicin ein Glycosid.

(Eingegangen am 13. August.)

Das von mir aus Saubohnen (Vicia Faba) und Wicken (Vicia sativa) dargestellte Vicin, über dessen Eigenschaften, Zusammensetzung und Zersetzungsproducte mittels Schwefelsäure ich in diesen Berichten 9, 301—304 und Journ. f. prakt. Chem. Bd. (2) 24, 202—220 einige Mittheilungen gemacht habe, ist von Beilstein, Handbuch 3, S. 601 in die Gruppe der Alkaloïde verwiesen worden. Aber schon in der letzterwähnten Abhandlung im Journ. f. prakt. Chem. bemerkte ich, dass Vicin für ein Glycosid zu halten sei, da die möglichst gereinigten Mutterlaugen vom Divicin, das als schwer löslicher Körper beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (1 Gewichtstheil Schwefelsäure, 2 Gewichtstheile Wasser) abgeschieden wird, concentrirt bis zur Syrupdicke, süssen Geschmack zeigen, stark rechts drehen, mit Hefe gähren und zu den bekannten Zuckerreagentien sich wie Zucker enthaltende Substanzen verhalten. Trotz aller Bemühungen war es bis dahin nicht geglückt, den Syrup zur Krystallisation zu bringen und so weit von Stickstoffverbindungen zu reinigen, dass es möglich gewesen wäre, die Natur des Zuckers auch nur annähernd festzustellen. Nach jahrelangem Stehen im Schrank fand ich den Syrup als erhärtete, mit Krystallen erfüllte Masse vor, was mich veranlasste, die Untersuchung derselben wieder aufzunehmen; ist es nun auch bis heute noch nicht gelungen, den gesuchten Körper rein darzustellen, so sind doch so viel Anhaltspunkte gewonnen, dass das Vorhandensein grösserer Mengen krystallisirbarer Glucosen als erwiesen angesehen werden darf.

Die fest gewordenen, zahlreiche Krystalle enthaltenden Massen mit einem Stickstoffgehalt von rund 2 pCt. wurden durch Auskochen mit 97 procentigem Alkohol in einen löslichen Theil B und einen darin schwer löslichen Theil A geschieden. Die daraus erhaltenen syrupösen Substanzen wurden beim Stehen über Schwefelsäure allmählich fest, wobei sich Krystallrosetten aus feinen Nadeln und Blättchen bildeten. Nach Monate langem Stehen über Schwefelsäure wurden folgende Versuche damit angestellt. A, Geschmack süss. Polarisation: eine 16.82 pCt. Substanz enthaltende Lösung von 1.058 spec. Gew. drehte im 100 mm-Rohr frisch bereitet bei 24° C. + 20.3°, nach 24 Stunden 15.8°; daraus berechnet $(\alpha)_D = 30.7$. Das nach E. Fischer's Vorschrift bereitete Osazon krystallisirte in schönen gelben Nadeln und schmolz aus Alkohol umkrystallisirt bei 190°. 1.5 g der Substanz gaben 0.609 g Osazon, welche Menge einem Gehalt von annähernd 40 pCt. Zucker entsprechen würde.

B, wenig süsser Geschmack. Polarisation: eine 12.46 pCt. Substanz enthaltende Lösung von 1.046 spec. Gew. drehte $(\alpha)_j$ frisch

= 15.8°, nach 24 Stunden 13.4° bei 22° C., woraus sich berechnet: $(\alpha)_D$ = 35.6. Das in schönen Nadeln krystallisirte Osazon = 0.635 g von circa 1.7 g Substanz schmolz bei 200—203°. Beide Substanzen gährten mit frischer Presshefe träge, doch wurde aus der gegohrenen Lösung von je 0.9 g Substanz ein Destillat erhalten, in welchem sich Alkohol als Jodoform und als Essigäther nachweisen liess.

Die Trocknungsversuche mit diesen zuckerreichen Gemengen ergaben gleich den eben mitgetheilten Versuchen einen so hohen Gehalt an anderweitigen, stickstoffhaltigen Zersetzungsproducten des Vicins, dass die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung nicht geeignet erschien, für den Zweck brauchbare Resultate zu liefern. Bezüglich des Verhaltens beim Trocknen sei nur erwähnt, dass beide Substanzen A und B bei 85° zu einer dunkel-rothbraunen Flüssigkeit schmolzen, Wasser nur langsam abgaben, bei 95° aufblähten und schliesslich bei 109° eine blasige schwarzbraune Masse bildeten, aus welcher Wasser eine nur wenig gelb gefärbte Substanz löste unter Zurücklassung einer amorphen schwarzbraunen Masse; der Trockenverlust betrug bei A 24.7 pCt., bei B 23.5 pCt. Die Versuche zur Reindarstellung des Zuckers werden fortgesetzt, obwohl ich nicht viel Hoffnung hege, dass sie den gewünschten Erfolg haben werden. Deshalb schien es mir geboten, die bisher erlangten Resultate mitzutheilen, da sie zur Genüge darthun, dass bei der Spaltung des Vicins durch bis zum Kochen erhitzte verdünnte Schwefelsäure Zucker entsteht, wahrscheinlich Glucose (und Galactose), Vicin mithin als Glycosid zu betrachten ist.

---

395. H. Ritthausen: Ueber Leucinimid, ein Spaltungsproduct der Eiweisskörper beim Kochen mit Säuren.

(Eingegangen am 13. August.)

In diesen Berichten Heft 11, S. 1785 veröffentlicht Hr. Dr. Rud. Cohn eine Mittheilung: »über die Abspaltung eines Pyridinderivates aus Eiweiss durch Kochen mit Salzsäure«, in welcher der älteren Angaben über einen sehr ähnlichen, als Leucinimid bezeichneten Körper, $C_6H_{11}NO$, nicht gedacht ist; dies Imid wurde von Bopp, Hesse und Limprecht, Thudichum als Spaltungsproduct beobachtet, von Kohler aus Leucin dargestellt und von Sigel und Erlenmeyer die Verschiedenheit von dem gleich zusammengesetzten Leucinsäurenitril nachgewiesen.

Ich erhielt es gleichfalls bei meinen Untersuchungen der Spaltungsproducte pflanzlicher Eiweisskörper, habe aber nur ganz kurz in meiner Schrift: die Eiweisskörper der Getreidearten etc. Bonn 1872, S. 222 darüber berichtet in folgenden Worten: »Zunächst lässt sich

die Masse (der Rückstand von der Darstellung des Tyrosins, Leucins, der Glutamin- und Asparaginsäure) durch kochenden Spiritus von 95 pCt. in einen leicht und einen sehr schwer löslichen Theil zerlegen. Aus dem gelösten Theil scheiden sich noch geringe Mengen fester und krystallinischer Körper ab, welche etwas mühsam rein darzustellen sind und theils dem Leucin verwandte Körper zu sein scheinen, theils als das schon vielfach beobachtete, in voluminösen Nadeln krystallisirende Leucinimid, $C_6H_{11}NO$, erkannt wurden. Dasselbe sublimirt, wenn es erhitzt wird, in grossen, äusserst voluminösen, wolligen Flocken, löst sich nicht in Wasser, leicht in wässrigem Weingeist und krystallisirt nach dem Erkalten grösstentheils wieder aus. Es tritt bei allen Proteïnkörpern auf, ist aber wohl als weiteres Zersetzungsproduct des Leucins anzusehen«.

Nähere Untersuchung hielt ich damals nicht für nöthig. Da ich noch 2 g des nur in kleiner Menge dargestellten Imids in Vorrath hatte, ersuchte ich Hrn. Dr. Cohn, es auf Uebereinstimmung mit seinem Pyridinderivat, die ich vermuthete, zu prüfen. Der Vergleich ergab nach gütiger Mittheilung des Hrn. Dr. Cohn, dass dieses Leucinimid von dem Pyridinderivat (C_5H_7NO) nicht verschieden, nur noch nicht ganz rein sei. Es löst sich ohne Zersetzung in concentrirter Schwefelsäure und wird durch Wasser wieder gefällt, schmilzt über 250° und hat nach der Analyse des Hrn. Dr. Preuss die Zusammensetzung:

Ber. für $C_6H_{11}NO$	Procente:	C 63.71,	H 9.73,	N 12.33.
» » C_5H_7NO	»	» 61.85,	» 7.20,	» 14.43.
Gef.	»	» 62.64,	» 9.75,	» 12.93.

---

396. R. Stoermer und Victor Freiherr von Lepel: Ueber einige gemischte aliphatische secundäre Amine.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 11. August.)

Zur directen Gewinnung gemischter secundärer Amine eignen sich von den verschiedenen Darstellungsmethoden nur zwei. Einmal die Darstellung durch Spaltung der Nitrosodialkylaniline mit Alkalilauge in Salze des Chinonoxims und dialkylirte Amine nach der Methode von Baeyer und Caro[1]) und andrerseits die Gewinnung durch Reduction des durch Einwirkung eines Aldehydes auf ein primäres Amin entstehenden Condensationsproductes, welche zuerst von Otto Fischer[2]) und seinen Schülern angewandt wurde. Die erste

[1]) Diese Berichte **7**, 963 und **17**, 213, 801.

[2]) Ann. d. Chem. **241**, 328 u. **245**, 279.

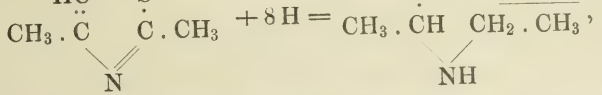
Methode ist bezüglich ihrer Anwendbarkeit auf gemischte disubstituirte Aniline und somit zur Gewinnung auch gemischter secundärer aliphatischer Amine noch nicht geprüft worden, hat uns aber zur Darstellung des Methylpropylamins gute Dienste geleistet. Sie dürfte aber nicht häufig anwendbar sein, da die Zahl der in guter Ausbeute zu erhaltenden disubstituirten Aniline nur gering ist. Auch die zweite Methode hat bisher immer nur zu secundären Aminen geführt, welche aromatisch-aliphatischer Natur waren; gleichwohl konnte es kaum einem Zweifel unterliegen, dass Condensationsproducte zwischen Aldehyden und primären Aminen von der Form

$$R . CH : N . R$$

durch nascirenden Wasserstoff immer in secundäre Amine von der Form

$$R . CH_2 . NH . R$$

überführbar sein müssten. In der That führt denn auch in der aliphatischen Reihe diese Methode leicht und mit guter Ausbeute zum Ziele. In neuerer Zeit erhielt A. Schuftan[1]) durch Reduction von Dimethylthiazol ein secundäres Amin, das Aethylisopropylamin,



eine Reaction, die bei der verhältnissmässig leichten Zugänglichkeit der Thiazole vielleicht zur Darstellung einiger sec. Amine geeignet sein könnte. Endlich sei noch der Methode von Franchimont und van Erp[2]) gedacht, nach welcher die Nitroderivate secundärer gemischter Amine durch Einwirkung von Alkyljodiden auf die Kaliumsalze von Alkylnitraminen erhalten werden, die dann bei der Reduction secundäre Amine neben Hydrazinen liefern. Franchimont macht bei der Gelegenheit darauf aufmerksam, dass die Siedepunkte der sec. Amine, welche Methyl enthalten, mit wachsendem Kohlenstoffgehalt des andern Alkyls, um gleiche Intervalle steigen.

Methylpropylamin müsste danach bei 62—63° sieden, in der That hatten wir den Siedepunkt genau bei 62—64° C. gefunden. Das noch unbekannte Methylheptylamin, dessen Darstellung im hiesigen Laboratorium Herr stud. Brandmüller übernommen hat, müsste den Sdp. 171° C. besitzen. Er wurde genau dort gefunden.

Wir haben nun zunächst in der Reihe, welche als das eine Radical Methyl enthält und von der bisher merkwürdigerweise nur Dimethylamin, Methyläthylamin und seit ganz kurzer Zeit Methyl-*n*-

[1]) Diese Berichte **27**, 1010.

[2]) Diese Berichte **28**, Ref. 1058 und diese Berichte **29**, Ref. 424 und Rec. Trav. chim. Pays.-Bas **14**, 317.

butylamin[1]) bekannt geworden sind, einige der wichtigsten Repräsentanten dargestellt, indem wir uns dabei theils der ersten, hauptsächlich aber der zweiten der angeführten Methoden bedienten.

Von den neu dargestellten Aminen gedachten wir zu den noch unbekannten gemischten secundären Hydrazinen zu gelangen. Indessen zeigte sich bald, dass hier die Methode von E. Fischer, die fractionirte Krystallisation des Amin- und Hydrazinharnstoffs, welche z. B. beim Diäthylamin die Trennung des Amins vom Hydrazin gestattet, leider gar nicht oder nur mit sehr grossen Verlusten zum Ziele führte.

Methylpropylamin, $CH_3 . NH . C_3H_7$.

Methylpropylanilin ist nach der Methode von Claus und Hirzel[2]) leicht zugänglich. Besser noch als das dort angegebene *n*-Propyljodid wirkt *n*-Propylbromid auf Monomethylanilin ein und die Reaction ist gewöhnlich nach 4 - 5 Stunden beendigt. Die Ausbeute an Methylpropylanilin betrug 80 pCt. der theoretischen. Bei der Darstellung der Nitrosoverbindung ist folgende genaue Vorschrift zu beachten. Während die salzsauren Salze des Nitrosodimethyl- und -diäthylanilins in der Kälte schon bei Gegenwart von verdünnter Salzsäure während des allmählichen Zugebens der Nitritlösung zu den Anilinen krystallinisch ausfallen, fällt das salzsaure Salz des Nitrosomethylpropylanilins unter diesen Bedingungen überhaupt nicht aus. Man erhält es nur aus concentrirter Lösung, wenn die zur Bildung nöthigen Substanzen in molekularen Gewichtsmengen angewandt werden. Wir lösten 60 g Methylpropylanilin in 77.5 g 38 procentiger Salzsäure und gaben unter Kühlung die concentrirte Lösung von 31 g käufl. Natriumnitrit portionsweise zu. Die Flüssigkeit färbt sich während des Zugebens roth und wird immer dickflüssiger. Sind die letzten Tropfen eingetragen, so erstarrt die ganze Masse plötzlich krystallinisch und bekommt eine braungrüne Farbe. Zur Reinigung scheidet man mit Alkali die freie Base ab, zieht mit Aether aus, trocknet mit Kaliumcarbonat und leitet dann trockne gasförmige Salzsäure ein, wobei sich das salzsaure Nitrosomethylpropylanilin in braungrünen Blättchen abscheidet. Wird die ätherische Lösung nicht sorgfältig getrocknet, so fällt das Salz als dunkel olivbraunes dickes Oel aus. Die Verbindung ist sehr hygroskopisch, leicht löslich in Wasser und Alkohol, und schmilzt bei 105° C.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{14}N_2O . HCl$.

Procente: N 13.05.

Gef. » » 13.40.

Die Lösung in Wasser und Alkohol ist dunkel olivbraun, verdünnt smaragdgrün gefärbt; aus der alkoholischen Lösung kann das Salz durch Aether gefällt werden.

[1]) Diese Berichte 29, Ref. 424. [2]) Diese Berichte 19, 2786.

Um aus der Nitrosobase das aliphatische Amin in möglichst guter Ausbeute zu gewinnen, haben wir zahlreiche Versuche angestellt und sind bei folgender Vorschrift stehen geblieben:

60 g rohes salzsaures Nitrosomethylpropylanilin werden mit $2^1/_2$ L Wasser und 200 g Natriumhydroxyd in einer grossen Blechflasche auf freier Flamme erhitzt. Das Destillat wird in einem gewundenen (eisernen) Doppelkühler verdichtet und in concentrirter Salzsäure aufgefangen, zur Trockne eingedampft und nochmals auf gleiche Weise destillirt und aufgefangen. Das noch immer nicht reine salzsaure Salz, das noch von etwas unzersetzter Nitrosobase braun gefärbt ist, wird in Wasser gelöst, mit Alkali versetzt und ausgeäthert. Der ätherische Auszug wird auf dem Wasserbade destillirt, wobei schon mit dem Aether teilweise das freie Amin farblos übergeht.

Zur Trennung des Amins vom Aether leitet man trocknes Salzsäuregas ein, wobei das salzsaure Salz in weissen Schuppen ausfällt, saugt rasch ab und trocknet das Salz auf Thonplatten. Dann destillirt man dieses mit festem Aetzkali und einigen Tropfen Wasser und hebt die Base über metallischem Natrium auf.

Das so erhaltene Methylpropylamin ist eine farblose Flüssigkeit von stark ammoniakalischem, fischartigem Geruch, hat das specifische Gewicht 0.7204 bei 17° C. und siedet wasserfrei bei 62—64° C. Es ist sehr hygroskopisch, bei gewöhnlicher Temperatur sehr flüchtig und brennt angezündet mit leuchtender Flamme. Verbrennungen durften nur im Luftstrom ausgeführt werden. Im Sauerstoffstrome erhitzt, treten Erscheinungen auf, welche denen elektrischer Entladungen gleichen, indem unter Knall blaue Funken nach der Einmündungsstelle des Sauerstoffstromes schlagen. Wegen der ausserordentlichen Empfindlichkeit des Amins gegen Feuchtigkeit und wegen der grossen Flüchtigkeit war es schwer, gut stimmende Analysen zu erzielen.

Analyse: Ber. für $C_4H_{11}N$.

Procente: C 65.75, H 15.07, N 19.18.

Gef. » » 65.18, » 15.53, » 19.26.

» » 65.39 (nach Messinger).

Das salzsaure Salz entsteht beim Einleiten von gasförmiger Salzsäure in die ätherische Lösung der Base und fällt in weissen Schuppen aus. Im Vacuum ist es unzersetzt flüchtig, an der Luft zerfliesst es ausserordentlich rasch.

Das Platindoppelsalz fällt aus concentrirten Lösungen sofort in gelben Nädelchen aus, aus verdünnten Lösungen krystallisirt es nach längerer Zeit in stärkeren rothen Nadeln. Es ist leicht löslich in Wasser, schwer in heissem Alkohol. Schmp. bei 200° C unter Zersetzung.

Analyse: Ber. für $(C_4H_{11}N.HCl)_2PtCl_4$.

Procente: Pt 35.01.

Gef. » » 35.01.

Das Golddoppelsalz wird sehr leicht reducirt und wir haben trotz der verschiedensten Variation der Versuche dasselbe nur ein einziges Mal frei von metallischem Gold erhalten. Es krystallisirte aus verdünnter Lösung in langen gelben Nadeln.

Analyse: Ber. für $C_4H_{11}N.HCl.AuCl_3$.

Procente: Au 47.68.

Gef. » » 47.40.

Methylpropylharnstoff, $NH_2.CO.N(CH_3).C_3H_7$.

Versetzt man die Lösung des salzsauren Salzes mit etwas verdünnter Salzsäure und dann mit einer Lösung von Kaliumcyanat, so tritt alsbald Reaction ein und beim Abkühlen krystallisirt der Harnstoff in farblosen Schuppen aus. Zur Reinigung krystallisirt man ihn aus heissem Benzol um. Er ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, heissem Benzol und Chloroform, schwer in Aether und Ligroïn. Schmp. 95° C.

Analyse: Ber. für $C_5H_{12}N_2O$.

Procente: N 24.14.

Gef. » » 24.22.

Methylpropylphenylharnstoff, $NH(C_6H_5).CO.N(CH_3)C_3H_7$.

Phenylcyanat wirkt unter lebhafter Erwärmung ziemlich heftig auf Methylpropylamin ein. Nach kurzer Zeit erstarrt die ganze Masse krystallinisch. Beim Umkrystallisiren aus verdünntem heissem Alkohol erhält man den Harnstoff in feinen weissen Nadeln, die bei 89° C. schmelzen. Sehr leicht löslich in Aether, leicht in Alkohol, nicht in Wasser.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{16}N_2O$.

Procente: C 68.75, H 8.33, N 14.59.

Gef. » » 68.61, » 8.55, » 14.57.

Methylpropylphenylsulfoharnstoff, $NH(C_6H_5)CS.N(CH_3)C_3H_7$ entsteht unter lebhafter Reaction leicht bei der Einwirkung von Phenylsenföl auf die freie Base, als gelbgefärbtes dickes Oel, das selbst nach monatelangem Stehen in der Winterkälte nicht erstarrt. Auch wenn die Componenten in absolut ätherischer Lösung auf einander einwirken, kann der Harnstoff nicht krystallisirt erhalten werden. Leicht löslich in Aether und Alkohol, nicht in Wasser.

Methylpropyldithiocarbaminsaures Methylpropylamin, $N(CH_3)(C_3H_7)CS.SH, NH(CH_3)C_3H_7$.

Auch diese Verbindung, die unter ziemlich lebhafter Reaction aus frisch destillirtem Schwefelkohlenstoff und dem Amin entsteht,

liess sich nur als dickes, gelblich gefärbtes Oel erhalten, das in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich ist.

Nitrosomethylpropylamin, $(CH_3)(C_3H_7).N.NO$.

Zur Darstellung des Nitrosamins löst man das salzsaure Amin in ziemlich viel Wasser, säuert mit Schwefelsäure an und setzt unter Umschütteln einen Ueberschuss von Natriumnitritlösung portionsweise zu. Nachdem das Nitrosamin sich als gelbes Oel abgeschieden, destillirt man die gesammte Flüssigkeit und scheidet aus dem Destillat das Nitrosamin mittels Soda ab. Nach dem Abheben und Trocknen über Kaliumcarbonat siedet es constant bei 175—176° C und bildet eine intensiv gelbe Flüssigkeit von eigenartigem, an Campher erinnerndem Geruch.

Analyse: Ber. für $C_4H_{10}N_2O$.
Procente: C 47.06, H 9.80, N 27.45.
Gef. » » 47.09, » 9.83, » 27.65.

Das Nitrosamin zeigt die Liebermann'sche Reaction sehr schön, besonders bei Anwendung von wenig Schwefelsäure und nachheriger starker Verdünnung. Bei Anwendung von viel Schwefelsäure tritt schon beim Erwärmen mit dieser intensive Blaufärbung ein und bei Zugabe von Alkali wird die Flüssigkeit schmutzig-grün.

Methylisobutylamin, $CH_3.NH.C_4H_9$.

Lässt man ein Molekül Isobutylaldehyd auf ein Molekül Methylamin (33 procentige Lösung) unter Kühlung einwirken, so entsteht unter Wasserabspaltung eine Base von der Formel $C_3H_7.CH=N.CH_3$, die in der Flüssigkeit klar gelöst bleibt. Diese Base lässt sich durch Alkali abscheiden und siedet unzersetzt bei 65—70°. Sorgt man nicht für gute Kühlung oder erwärmt man noch auf dem Wasserbade, so bildet sich noch ein bei etwa 200° siedendes vielleicht polymeres Product und zwar in um so grösserer Menge, je höher oder je länger erwärmt wurde. Die zuerst entstehende Base ist klar löslich in kaltem Wasser, scheidet sich aber bei einer Temperatur von 39° C. fast völlig ab, ähnlich wie einige Piperidinabkömmlinge.

Beide Basen zersetzen sich selbst mit verdünnten Säuren bei längerem Stehen oder beim Erwärmen und zerfallen dabei in ihre Componenten. Bei der Reduction mittels Natrium in absolutem Alkohol geben beide dasselbe Product, nämlich Methylisobutylamin. Zur Darstellung desselben verfährt man zweckmässig folgendermaassen.

In je 30 g 33procentigen Methylamins werden nach und nach unter Kühlung je 23 g Isobutylaldehyd eingetragen und die Gemische noch ½ Stunde sich selbst überlassen. Nach dem Versetzen mit Natronlauge wird die gebildete Base abgehoben, über festem Aetzkali

getrocknet und so der Reduction in nicht zu grossen Mengen unterworfen. (Ausbeute 80 pCt.) Man löst 20 g in 200 g absolutem Alkohol, erhitzt und trägt in die siedende Lösung 35 g metallisches Natrium ziemlich rasch ein. Dabei etwa ausgeschiedenes Natriumalkoholat muss durch etwas Alkohol wieder in Lösung gebracht werden. Nachdem die Reaction beendet, lässt man erkalten, löst den festen Kuchen in viel Wasser und unterwirft die wässrig-alkoholische Lösung in einer grossen Blechflasche der Destillation über freier Flamme. Das Destillat wird unter guter Kühlung in concentrirter Salzsäure aufgefangen, das saure Destillat auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und das zurückbleibende unreine Salz mit festem Aetzkali destillirt. Die übergehende reine Base wird über metallischem Natrium aufbewahrt. Man erhält so aus 20 g des Zwischenproductes fast 12 g Methylisobutylamin, also fast 60 pCt. der theoretischen Ausbeute.

Die Base ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, von ammoniakalischem, stark fischigem Geruche, hat das spec. Gewicht 0.7222 bei 18° C. und siedet bei 76—78° C. (Methyl-*n*-butylamin siedet bei 90.5—91.5°). Sie ist sehr hygroskopisch, bei gewöhnlicher Temperatur sehr flüchtig und verbrennt angezündet mit leuchtender Flamme.

Auch bei dieser Base war bei den Verbrennungen äusserste Vorsicht geboten und erst nach vielen Versuchen ergaben sich brauchbare Resultate.

Analyse: Ber. für $C_5H_{13}N$.
Procente: C 68.96, H 14.95, N 16.09.
Gef. » » 68.59, » 15.23, » 16.11.

Das salzsaure Salz wird wie das des Methylpropylamins erhalten, doch ist es lange nicht mehr so hygroskopisch, sodass eine Analyse möglich war. Es krystallisirt in weissen Blättchen, ist löslich in Wasser, Chloroform, heissem Benzol und Alkohol, nicht in Aether. Der Schmelzpunkt, der vielleicht etwas zu niedrig gefunden wurde, lag bei 177—179° C.

Analyse: Ber. für $C_5H_{13}N.HCl$.
Procente: Cl 28.74.
Gef. » » 28.71.

Die Analyse wurde durch Titration ausgeführt. Das Platindoppelsalz krystallisirt in starken rothen Prismen, oder wenn man es aus alkoholischer Lösung durch Aether fällt, in feinen gelben Nädelchen, die bei 192° C. schmelzen. Es ist sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in heissem Alkohol, unlöslich in Aether.

Analyse: Ber. Procente: Pt 33.33.
Gef. » » 33.14.

Methylisobutylharnstoff, $NH_2 . CO . N(CH_3)C_4H_9$.

Der Harnstoff wird wie die entsprechende Propylverbindung erhalten und fällt aus der concentrirten Lösung in perlmutterglänzenden Schuppen aus. Zur Reinigung wird er aus heissem Benzol umkrystallisirt und schmilzt dann bei 145—146° C. Er ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und heissem Benzol, schwer in Aether und Ligroïn.

Von allen dargestellten Aminharnstoffen ist dieser der einzige, der sich durch seine Löslichkeitsverhältnisse etwas von dem zugehörigen Hydrazinharnstoff unterscheidet. Letzterer ist in Wasser etwas schwerer löslich und etwas leichter in Ligroïn.

Analyse: Ber. für $C_6H_{14}N_2O$.

Procente: C 55.38, H 10.77, N 21.54.

Gef. » » 54.93, » 10.89, » 21.72.

Methylisobutylphenylharnstoff, $NH(C_6H_5)CO . N(CH_3) . C_4H_9$.

Entsteht unter lebhafter Reaction aus Phenylcyanat und dem Amin. Die Masse erstarrt sofort und wird aus verdünntem Alkohol in feinen weissen Nadeln erhalten, die in Aether, Alkohol und Benzol löslich sind, nicht in Wasser, und bei 124—125° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{18}N_2O$.

Procente: N 13.39.

Gef. » » 13.89.

Der Methylisobutylphenylsulfoharnstoff,

der sich leicht beim Zusammenbringen von Phenylsenföl und dem Amin bildet, wird nach wenigen Augenblicken fest, wenn man das Gemisch mit dem Glasstabe reibt. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt, bildet er weisse Blättchen, leicht löslich in Alkohol und Aether, die bei 92° C. schmelzen.

Analyse: Ber. für $NH(C_6H_5) . CS . N(CH_3) . C_4H_9$.

Procente: C 64.87, H 8.11, N 12.61, S 14.41.

Gef. » » 64.99, » 8.12, » 12.85, » 14.37.

Methylisobutyldithiocarbaminsaures Methylisobutylamin, $N(CH_3) . C_4H_9 . CS . SH, NH . CH_3 . C_4H_9$.

Dieses Salz entsteht leicht wie die Propylverbindung. Es wird aber nach längerem Stehen im Kältegemisch und nach öfterem Kratzen mit dem Glasstabe plötzlich fest, und krystallisirt in gelblichen Nadeln. In allen gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es äusserst löslich und schmilzt bei 52° C. Die Verbindung ist wegen seiner auffallenden Löslichkeit durch Umkrystallisiren nur schwer rein zu erhalten.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{26}N_2S_2$.

Procente: S 25.60.

Gef. » » 26.56.

Nitrosomethylisobutylamin, $NO.N(CH_3).C_4H_9$.

Darstellung genau wie bei der Propylverbindung. Intensiv gelbe Flüssigkeit, die unzersetzt bei 186—188° siedet, und die Liebermann'sche Reaction zeigt. Charakteristischer, unangenehmer Geruch, etwas löslich in Wasser.

Analyse: Ber. für $C_5H_{12}N_2O$.

Procente: C 51.72, H 10.34 N 24.14.

Gef. » » 51.51, » 10.33, » 24.58.

Die Benzoylverbindung

lässt sich leicht nach der Schotten'schen Methode erhalten, wenn man ein äquimolekulares Gemisch von Methylisobutylamin und verdünnter Natronlauge unter Kühlung mit Benzoylchlorid versetzt. Man zieht das farblose Oel mit Aether aus, schüttelt den ätherischen Auszug erst mit Natronlauge, dann mit verdünnter Schwefelsäure durch, trocknet und destillirt. Das Amid geht als fast farbloses Oel von aromatischem Geruch unzersetzt bei 290—292° über.

Analyse: Ber. für $C_6H_5.CO.N(CH_3)C_4H_9$.

Procente: N 7.33.

Gef. » » 7.37.

Methylisoamylamin, $CH_3.NH.C_5H_{11}$.

Zur Darstellung dieses Amins verfährt man genau wie bei der Butylverbindung, indem man molekulare Mengen von Isovaleraldehyd auf Methylamin einwirken lässt. Das entstehende Condensationsproduct ist hier schon in Wasser von gewöhnlicher Temperatur nicht mehr löslich und scheidet sich daher schon ohne Zusatz von Natronlauge ab. Nach der Reduction dieser Base erhielten wir 46 pCt. der theoretischen Ausbeute an reinem Methylisoamylamin.

Die Base ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von höchst unangenehmem, ammoniakalisch-fischigem Geruch, hat das spec. Gewicht 0.7390 bei 22° C. und siedet bei 108° C. Sie ist sehr hygroskopisch, bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig und brennt angezündet mit leuchtender Flamme. Kommt ihr Dampf mit Sauerstoff in Berührung, so tritt bei der Entflammung heftige Explosion ein.

Analyse: Ber. für $C_6H_{15}N$.

Procente: C 71.29, H 14.85, N 13.86.

Gef. » » 71.02, » 14.89, » 14.29.

Das salzsaure Salz ist in reinem Zustande nicht mehr hygroskopisch, ist sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, heissem Benzol und Chloroform, unlöslich in kaltem Benzol und Aether. Schmp. 177° C.

Die Chlorbestimmung wurde durch Titration ausgeführt.

Analyse: Ber. für $C_6H_{15}N.HCl$.

Procente: Cl 25.82.

Gef. » » 25.79.

Das Platindoppelsalz fällt aus concentrirter Lösung sofort aus und bildet, aus Alkohol mit Aether gefällt, gelbe Nädelchen, die bei 196° schmelzen. Leicht löslich in Wasser und heissem Alkohol.

Analyse: Ber. für $(C_6H_{15}N.HCl)_2PtCl_4$.

Procente: Pt 31.81.

Gef. » » 31.77.

Das Golddoppelsalz ist ölig und wird wie bei der entsprechenden Butylverbindung leicht reducirt.

Methylisoamylharnstoff, $NH_2.CO.C(CH_3)C_5H_{11}$.

Versetzt man die neutrale Lösung des salzsauren Amins mit einer Lösung von Kaliumcyanat und erwärmt bis zum Sieden, so scheidet sich nach dem Erkalten der Harnstoff in weissen Blättern ab. Man krystallisirt ihn am besten um, indem man die heisse Benzollösung mit Ligroïn versetzt. Er krystallisirt dann in feinen flimmernden Schuppen, ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und heissem Benzol, schwer in Ligroïn und Aether. Schmp. 122° C.

Analyse: Ber. für $C_7H_{16}N_2O$.

Procente: C 58.33, H 11.11, N 19.44.

Gef. » » 58.18, » 11.24, » 19.50.

Methylisoamylphenylharnstoff, $NH.(C_6H_5).CO.N(CH_3)C_5H_{11}$.

Versetzt man die freie Base mit Phenylcyanat, so wird nach lebhafter Reaction die ganze Masse bald krystallinisch. Zur Reinigung wird der Harnstoff aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, woraus er beim Erkalten in weissen Nadeln ausfällt, die bei 100° C. schmelzen. Er ist löslich in Alkohol, nicht in Wasser.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{20}N_2O$.

Procente: N 12.73.

Gef. » » 12.90.

Methylisoamylphenylsulfoharnstoff,

$NH(C_6H_5).CS.N(CH_3).C_5H_{11}$.

Bildet sich leicht aus Phenylsenföl und dem Amin als gelb gefärbtes Oel, das erst nach tagelangem Stehen krystallinisch erstarrt. Beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol fällt er zuerst ölig aus, erstarrt aber beim Abkühlen bald. Leicht löslich in Aether und Alkohol, nicht in Wasser. Schmp. 43° C.

Analyse: Ber. Procente: S 13.56.

Gef. » » 13.69.

Das methylisoamyldithiocarbaminsaure Methylisoamylamin kann man nur als gelb gefärbtes Oel erhalten, das in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich ist.

Methylisoamylnitrosamin, $NO.N(CH_3)C_5H_{11}$,
bildet ein bei 206° siedendes gelbes Oel von eigenartigem, unangenehmen Geruch, das in Wasser ziemlich löslich ist und die Liebermann'sche Reaction zeigt.

Analyse: Ber. für $C_6H_{14}N_2O$.

Procente: N 21.54.
Gef. » » 21.75.

Die Benzoylverbindung, $C_6H_5.CO.N(CH_3)C_5H_{11}$.
ist eine bei 296—298° C unzersetzt siedende, etwas gelblich gefärbte Flüssigkeit von schwachem aromatischen Geruche.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{19}NO$.

Procente: N 6.83.
Gef. » » 6.84.

Was die Darstellung der diesen Aminen entsprechenden Hydrazine anlangt, so sind wir zunächst ganz der Methode von E. Fischer[1]) gefolgt, indem wir die Nitrosamine mit Zinkstaub und Essigsäure reducirten, das erhaltene Gemisch von Amin und Hydrazin in Harnstoffe verwandelten, und diese durch fractionirte Krystallisation zu trennen versuchten. Wir haben aber auch die dort angegebene Versuchsanordnung vielfach variirt, weil die Ausbeuten an Hydrazin bei den verschiedenen Nitrosaminen sehr verschieden ausfielen. Bei den Propyl- und Amylverbindungen liessen sich wegen der fast völligen Uebereinstimmung der Löslichkeitsverhältnisse der Harnstoffe Trennungen durch Fractionirung überhaupt nicht vollständig erreichen und nur bei einem einzigen Versuche mit 15 g Methylisobutylnitrosamin, 150 g Wasser, 75 g Essigsäure und 75 g Zinkstaub gelang es uns bei Ausschluss jeglicher Erwärmung eine Ausbeute von 1.5 g des zur Reindarstellung erforderlichen reinen Hydrazinharnstoffes zu erzielen, während unter gleichen Bedingungen die Propyl- und Amylverbindungen nur Aminharnstoff lieferten. Bei Anwendung von 15 g Methylisobutylnitrosamin, 200 g Wasser, 75 g Essigsäure und 40 g Zinkstaub wurde nach dem Erwärmen des Gemisches nur das Amin zurück erhalten. Es scheint also, als ob die gemischten secundären Nitrosamine sich anders verhielten, wie z. B. das Diäthylnitrosamin; hier entsteht das Hydrazin in solcher Menge, dass es in Form seines Harnstoffs leicht von dem um vieles leichter löslichen Aminharnstoff getrennt werden kann.

Der von uns einmal erhaltene Methylisobutylhydrazinharnstoff, $NH_2.CO.NH.N(CH_3)C_4H_9$, krystallisirt zum Unterschied von dem in Schuppen ausfallenden Aminharnstoff in weissen Nadeln, ist leichter löslich in Ligroïn, schwerer in Wasser als der Aminharnstoff, leicht löslich in Alkohol, und schmilzt bei 99° C.

[1]) Ann. d. Chem. 199, 308.

Analyse: Ber. für $C_6H_{15}N_3O$.

Procente: N 28.96.

Gef. » » 28.82.

Die Arbeit soll noch mit einigen anderen primären Aminen und Aldehyden, sowie auch bezüglich der Hydrazine fortgesetzt werden.

Rostock, im August 1896.

---

397. C. Harries und G. Eschenbach: Ueber das 4.5-Diphenyl-octan-2.7-dion.

(II. Mittheilung über Reduction ungesättigter Ketone.)

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 13. Juli von Hrn. C. Harries.)

Vor Kurzem[1]) haben wir eine Mittheilung über das 4.5-Diphenyl-octan-2.7-dion gegeben, welches bei der Reduction des Benzylidenacetons in schwach saurer oder neutraler Lösung entsteht. Den Vorgang deuteten wir in folgender Weise:

$$\begin{matrix} C_6H_5CH:CHCOCH_3 \\ C_6H_5CH:CHCOCH_3 \end{matrix} + 2H = \begin{matrix} C_6H_5CH.CH_2.COCH_3 \\ C_6H_5CH.CH_2.COCH_3 \end{matrix}.$$

Der daraus durch innere Condensation mittels Natriumäthylat entstehende Körper besitzt dann nach unserem Dafürhalten eine der beiden folgenden Formeln:

$$\begin{matrix} C_6H_5CH.CH_2.C.CH_3 \\ \quad\quad\quad\

Diese Reaction entspräche den von D. Vorländer[1]) bei der Einwirkung von Acetessigester auf Benzylidenaceton und von St. v. Kostanecki und G. Rossbach[2]) bei der Einwirkung von Benzaldiacetophenon auf Benzalacetophenon beobachteten Vorgängen.

Wir haben nun versucht, Benzylidenaceton und Benzylaceton direct durch Natriumäthylat oder andere condensirende Mittel zu vereinigen, konnten hierbei aber nicht die Bildung unseres Diketons constatiren. Vielmehr stehen die Resultate, welche unsere weitere Untersuchung über das 4.5-Diphenyloctan-2.7-dion ergeben haben, besonders seine Oxydation mit Salpetersäure und sein Abbau durch Brom, mit der von uns bisher vertretenen Auffassung in vollkommenem Einklang.

Experimenteller Theil.

Reduction des 4.5-Diphenyloctan-2.7-dions.

Zunächst war es von Interesse zu erfahren, in welcher Weise sich das Diketon bei der Einwirkung reducirender Agenzien verhielte. Im vorigen Jahre hat August Pusch[3]) auf Veranlassung von Joh. Wislicenus die Reduction der Diphenacylessigsäure vorgenommen und ist dabei zunächst zum intramolekularen Pinakon derselben, der 3.4-Diphenyldioxypentamethen-(1)-carbonsäure, gelangt:

$$COOH\,CH{<}\begin{matrix}CH_2\,.\,CO\,C_6H_5\\CH_2\,.\,CO\,C_6H_5\end{matrix} + 2H = COOH\,CH{<}\begin{matrix}CH_2\,.\,C(OH)\,C_6H_5\\CH_2\,.\,C(OH)\,C_6H_5\end{matrix}$$

In analoger Weise sollte durch Reduction unseres Diketons das Diphenyldimethyldioxycyclohexamethylen entstehen:

$$\begin{matrix}C_6H_5\,.\,CH\,.\,CH_2\,.\,CO\,.\,CH_3\\C_6H_5\,.\,CH\,.\,CH_2\,.\,CO\,.\,CH_3\end{matrix} + 2H = \begin{matrix}C_6H_5\,.\,CH\,.\,CH_2\,.\,C(OH)\,CH_3\\C_6H_5\,.\,CH\,.\,CH_2\,.\,C(OH)\,CH_3\end{matrix}$$

Nun wird dasselbe aber, wie wir schon in unserer ersten Abhandlung beschrieben haben, durch alkalische Reductionsmittel anscheinend verharzt, von sauren dagegen nur sehr schwer verändert. Wir gaben an, dass bei energischer Behandlung der Verbindung mit Zinkstaub und Salzsäure ein Körper vom Schmp. 120° entsteht. Diesen Versuch haben wir jetzt genauer durchgeführt und dabei gefunden, dass der Körper vom Schmp. 120° noch nicht einheitlich ist. Mit besserem Erfolg wendeten wir sodann zur Reduction Zinkstaub und starke alkoholische Salzsäure an, erhielten aber nun einen sauerstofffreien Körper, einen Kohlenwasserstoff der Formel $C_{20}H_{24}$. Wir erklären den Vorgang in der Weise, dass an dem sicherlich zunächst gebildeten intramolekularen Pinakon durch den Einfluss des starken

[1]) Diese Berichte **27**, 2058. [2]) Diese Berichte **29**, 1489.
[3]) Diese Berichte **28**, 2102.

Reductionsmittels gleich die beiden Hydroxylgruppen weiter reducirt werden:

$$\begin{matrix} C_6H_5CH\,.\,CH_2\,.\,CO\,.\,CH_3 \\ C_6H_5CH\,.\,CH_2\,.\,CO\,.\,CH_3 \end{matrix} + 6H = \begin{matrix} C_6H_5\,.\,CH\,.\,CH_2\,.\,C(OH)CH_3 \\ C_6H_5\,.\,CH\,.\,CH_2\,.\,C(OH)CH_3 \end{matrix}$$

$$= \begin{matrix} C_6H_5CH\,.\,CH_2\,.\,CH\,.\,CH_3 \\ C_6H_5CH\,.\,CH_2\,.\,CH\,.\,CH_3 \end{matrix} + 2H_2O$$

(1.2-Dimethyl-4.5-diphenylhexamethylen).

Pusch hat diese Reduction bei der 3.4-Diphenyldioxypentamethen-(1)-carbonsäure erst in zweiter Phase durch Behandlung mit rauchender Jodwasserstoffsäure bewirkt.

$$COOHCH{<}\begin{matrix} CH_2\,.\,C(OH)C_6H_5 \\ CH_2\,.\,C(OH)C_6H_5 \end{matrix} + 4H = COOHCH{<}\begin{matrix} CH_2\,.\,CH\,.\,C_6H_5 \\ CH_2\,.\,CH\,.\,C_6H_5 \end{matrix} + 2H_2O.$$

Die Darstellung 1.2-Dimethyl-4.5-diphenylhexamethylen ist folgende:

Je 2 g Diketon werden in 100 ccm absoluten, heissen Alkohols gelöst, dann 40 g Zinkstaub und 50 ccm mit Salzsäure in der Kälte gesättigten 80procentigen Alkohols hinzugegeben und das Ganze unter mehrmaliger Erneuerung des Zinkstaubes (je 5 g) und der alkoholischen Salzsäure (je 25 ccm) 24 Stunden am Rückflusskühler auf dem Sandbade gekocht. Der Alkohol wird darauf zum grössten Theil abdestillirt, wobei sich schon ein Theil des Kohlenwasserstoffes abscheidet. Der Rest wird dem Filtrat durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether entzogen und nach dem Verdampfen desselben mit verdünnter Natronlauge zur Entfernung der Zinkverbindungen behandelt. Zur weiteren Reinigung wird der Körper aus Petroläther umkrystallisirt, sollte noch unverändertes Diketon beigemengt sein, so wird dasselbe hierbei vom Petroläther ungelöst zurückgelassen. 1 g des Kohlenwasserstoffes wird von 6 ccm siedendem Petroläther aufgenommen, bei langsamem Verdunsten desselben krystallisirt er in ziemlich grossen wasserhellen schiefen Würfeln aus. Ausbeute 1.5 g.

Nach Messungen, die Hr. Dr. Klautsch, Assistent am hiesigen Mineralogischen Institut, auszuführen die Liebenswürdigkeit hatte, ist das Krystallsystem: Triklin.

Beobachtete Formen:

$\infty P \infty$ (100), $\infty P \breve{\infty}$ (010), 0P (001),

ausserdem Andeutung von $m P \breve{\infty}$ (h 01).

Gemessene Winkel:

$\infty P \infty : \infty P \breve{\infty} = 91^0\,52'\,40''$

$\infty P \bar{\infty} : 0P = 95^0\,30'$

$\infty P \breve{\infty} : 0P = 115^0\,29'$

Auf $\infty P \breve{\infty}$ erkennt man im Natriumlicht excentrisch gelegen ein hyperbolisches Interferenzkurvensystem $\perp$ b.

Die Auslöschungsschiefe beträgt auf

$\infty P \breve{\infty}$ zur Kante $\infty P \infty : \infty P \overline{\infty}$ 22°.

Wir sprechen auch an dieser Stelle Hrn. Dr. Klautsch für seine Bemühungen unseren verbindlichsten Dank aus.

Von kochendem Alkohol wird die Substanz etwas schwerer aufgenommen, nämlich 1 g von 12 ccm, beim Abkühlen scheidet sich sofort die grösste Menge wieder ab. Der Schmelzpunkt liegt ziemlich scharf bei 97°, jedoch bleiben in der geschmolzenen Masse geringe Krystallpartikelchen suspendirt und schmelzen erst gegen 140°. Vielleicht erklärt sich dieser Umstand aus einer Beimengung eines stereoisomeren Kohlenwasserstoffes, wie ja auch aus der gegebenen Formel sich eine ganze Reihe von cis-trans-isomeren Körpern ableiten lassen.

Der Kohlenwasserstoff siedet unzersetzt bei einer Temperatur von circa 270° bei gewöhnlichem Druck, genauer konnten wir den Siedepunkt, weil uns hierfür nur eine kleine Menge Substanz zur Verfügung stand, nicht ermitteln, und erstarrt beim Uebergehen sofort zu einem weissen Krystallkuchen.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Raoult'schen Gefrierpunktserniedrigung bestätigte die von uns angenommene Molekulargrösse, wir fanden die Zahl 250, während die Theorie für $C_{20}H_{24}$ 264 verlangt.

Analysen der im Vacuum getrockneten Substanz. Ber. für $C_{20}H_{24}$.
Procente: C 90.90, H 9.09.
Gef. » » 90.92, 90.67, » 9.65, 9.50.

Oxydation des 4.5-Diphenyl-octan-2.7-dions.

Wie wir schon früher mitgetheilt haben, wird das Diphenyloctandion von gelinden Oxydationsmitteln gar nicht angegriffen und von starken sofort bis zur Benzoësäure oxydirt. Mit concentrirter Salpetersäure erhielten wir ein stickstoffhaltiges Product, über dessen Herstellung und Verhalten wir jetzt Folgendes angeben können. 2 g des Diketons werden in 20 g concentrirter Salpetersäure unter Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst, wobei bald eine heftige Reaction eintritt. Die Flüssigkeit schäumt stark auf und es entwickeln sich braune Dämpfe. Nachdem die Hauptreaction vorüber ist, digerirt man noch ca. 2 Stunden auf dem Wasserbade, bis keine braunen Dämpfe mehr auftreten und giesst dann die ganze Masse in die 20 fache Menge Wasser. Es scheidet sich sofort der neue Körper in gelblich weissen Flocken ab, die sich in kaltem Aether lösen und durch Petroläther daraus wieder fällen lassen. Die auf diese Weise gereinigte Substanz schmilzt ungenau unter Aufschäumen bei 120—135° und bildet augenscheinlich ein Gemisch von zwei Körpern. Durch Behandlung mit

Alkalien kann aus diesem Product keine Nitrobenzoësäure isolirt werden, die Masse verharzt damit beim Erwärmen. Die Ausbeute beträgt 1—1.2 g. Die Substanz verhält sich durchaus ähnlich, was die Löslichkeits-, Krystallisationsverhältnisse und Schmelzpunkt anbetrifft, wie das von Zagumeny[1]) bei der Nitrirung von Benzil erhaltene Gemisch von zwei isomeren Dinitrobenzilen. Die Reaction dürfte unseres Erachtens demnach in folgenden zwei Phasen verlaufen. Zunächst entsteht unter Zerstörung der Acetonylgruppen Benzil, welches durch überschüssige Salpetersäure gleich weiter in die isomeren Dinitrobenzile verwandelt wird:

$$\text{I.}\quad \begin{matrix} C_6H_5CH\,.\,CH_2\,.\,COCH_3 \\ C_6H_5CH\,.\,CH_2\,.\,COCH_3 \end{matrix} + 18O = 6\,CO_2 + 6\,H_2O + \begin{matrix} C_6H_5CO \\ C_6H_5CO \end{matrix}$$

$$\text{II.}\quad \begin{matrix} C_6H_5CO \\ C_6H_5CO \end{matrix} + 2\,HNO_3 = \begin{matrix} (NO_2)\,C_6H_4CO \\ (NO_2)\,C_6H_4CO \end{matrix} + 2\,H_2O.$$

Da die Trennung der beiden isomeren Benzile bereits ausgeführt ist, haben wir uns weiter nicht mit derselben befasst und nur das Rohproduct analysirt.

Analysen der im Vacuum getrockneten Substanz. Ber. für $2[C_6H_4(NO_2)CO]$:
Procente: C 56.00, H 2.66, N 9.33.
Gef. » » 56.22, 56.56, » 3.62, 3.46, » 9.59.

Wenn wir auch bei den Wasserstoffbestimmungen nicht ganz genau stimmende Werthe erhalten haben, so scheint es uns doch nicht zweifelhaft, dass ein Gemisch von Dinitrobenzilen vorliegt.

Verhalten des 4.5-Diphenyloctan-2.7-dions gegen Brom.

Von Brom wird das Diketon zunächst gar nicht verändert, bei längerer Einwirkung in der Wärme geht jedoch eine complicirte Reaction mit demselben vor sich. Es gelang uns, als Product derselben mehrere Körper zu isoliren und ihre Constitution zu ermitteln. Es entstehen, je nachdem man die Versuchsbedingungen lenkt, Hexabrom-4.5-diphenyloctan-2.7-dion, ein wenig Stilbendibromid vom Schmp. 237°, Gemische von höher bromirten Stilbenen einerseits und Tetra- und Pentabromaceton andererseits. Wir glauben die Reaction hiernach in folgender Weise erklären zu können. Zunächst bildet sich das Hexabromdiphenyloctandion.

$$\text{I.}\quad \begin{matrix} C_6H_5CH\,.\,CH_2\,.\,COCH_3 \\ C_6H_5CH\,.\,CH_2\,.\,COCH_3 \end{matrix} + 12\,Br = \begin{matrix} C_6H_5CH\,.\,CHBr\,.\,COCHBr_2 \\ C_6H_5CH\,.\,CHBr\,.\,COCHBr_2 \end{matrix} + 6\,BrH,$$

und dieses zerfällt bei weiterer Einwirkung von Brom in Stilbendibromid, bezüglich höher bromirte Stilbene und Bromacetone.

[1]) Journ. d. russ.-chem. Gesellschaft 4, 278.

II. $\begin{matrix} C_6H_5CH. \\ C_6H_5CH. \end{matrix} \Big| \begin{matrix} CHBrCOCHBr_2 \\ CHBrCOCHBr_2 \end{matrix} + 4\,Br = \begin{matrix} C_6H_5CHBr \\ C_6H_5CHBr \end{matrix} + \begin{matrix} Br_2CHCOCHBr_2 \\ Br_2CHCOCHBr_2 \end{matrix}$

III. $2(C_7H_6Br) + 8\,Br = 2(C_7H_4Br_3) + 4\,HBr.$

Werden genau die von uns später gegebenen Versuchsbedingungen eingehalten, so entstehen ausschliesslich Hexabromdiphenyloctandion, Hexabromstilben (bez. Hexabromdibenzyl) und ein Gemenge von Tetra- und Pentabromaceton. Die Gesammtausbeute entspricht ungefähr dem angegebenen Vorgange, 2 g Diketon liefern 6.5 g bromirtes Rohproduct. 2 g Diketon werden in 40 ccm Eisessig gelöst und mit 8 g Brom 2—3 Stunden am Rückflusskühler auf 130° im Oelbade erwärmt. Das kaum gefärbte Reactionsgemisch scheidet in der Wärme eine beträchtliche Quantität einer festen Substanz aus, welche abfiltrirt und aus kochendem Xylol mehrfach umkrystallisirt, sich in harten kleinen Prismen darbietet, welche bei 267° unter Verkohlung schmelzen. Dieselben sind fast unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und zeigen grosse Aehnlichkeit mit den von Fittig und Stelling[1]) für das Hexabromdibenzyl angegebenen Eigenschaften, welches sie seiner Zeit bei der Behandlung von Dibenzyl mit Brom direct erhalten, aber keinen Schmelzpunkt dafür mitgetheilt haben.

Analysen des bei 105° getrockneten Körpers. Ber. für $2(C_7H_4Br_3)$.
Procente: C 25.61, H 1.22, Br 73.17.
Gef. » » 25.13, » 1.86, » 73.02,

Hexabrom-4.5-diphenyloctan-2.7-dion.

Das Filtrat von dem eben beschriebenen Körper wird mit der 20fachen Menge Wasser versetzt, wodurch ein amorpher weisser Niederschlag entsteht, welcher abfiltrirt und in der gerade genügenden Menge heissen Alkohols gelöst wird. Beim Erkalten scheiden sich weisse Nädelchen in einer Ausbeute von 55 pCt. vom angewandten Ausgangsmaterial ab, welche nach mehrfachem Umkrystallisiren aus heissem Eisessig den Schmp. 190 bis 191° anzeigen. 1 g der Substanz wird von 20 ccm siedendem Eisessig aufgenommen, in Alkohol ist sie in reinem Zustande sehr schwer löslich.

Analyse des im Vacuum getrockneten Körpers. Ber. für $C_{20}H_{16}O_2Br_6$.
Procente: C 31.25, H 2.08, Br 62.50.
Gef. » » 31.04, » 2.42, » 62.55.

Aus der eisessigsauren Mutterlauge des eben beschriebenen Körpers wird durch Zusatz von 2 Theilen Wasser eine röthlichweisse Krystallmasse abgeschieden, welche als ein Gemisch von Tetra- und Pentabromaceton erkannt wurde. Der Schmelzpunkt der-

[1]) Ann. d. Chem. 137, 266.

selben liegt bei ca. 60—70°, während Tetrabromaceton bei 42—43° und Pentabromaceton bei 76° schmelzen.

Für Tetrabromaceton, $C_3H_2OBr_4$, berechnen sich 85.86 pCt. Brom, für Pentabromaceton, C_3HOBr_5, 88.30, während eine in der Mitte liegende Zahl, 87.34 pCt. Brom, gefunden wurde. Da diese beiden Bromacetone schon beschrieben sind, wurde von einer weiteren Bearbeitung Abstand genommen.

Im Anschluss an diese Arbeit bemerken wir, dass die Untersuchung der Reductionsproducte des Mesityloxyds, Phorons, Benzalacetophenons und anderer ungesättigter Ketone im Gange ist und weiterhin zu Resultaten geführt hat, welche mit unseren bisherigen Ergebnissen durchaus übereinstimmen.

---

398. M. Busch: Ueber Derivate des Hydrosulfamins.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 13. August.)

Während die Einwirkung von alkoholischem Kali auf Disulfide und die hierbei stattfindenden Spaltungsprocesse wiederholt Gegenstand der Untersuchung gewesen sind[1]), liegen bisher keine näheren Angaben über das Verhalten des alkoholischen Ammoniaks gegen Disulfide vor, obwohl Debus bereits vor längerer Zeit eine interessante Beobachtung nach dieser Richtung hin gemacht hat. Debus[2]) fand nämlich, dass Aethyldioxysulfocarbonat, das Disulfid der Aethylxanthogensäure, durch das erwähnte Agens im Sinne folgender Gleichung zerlegt wird:

$$\begin{matrix} C_2H_5OCSS \\ C_2H_5OCSS \end{matrix} + 2NH_3 = C_2H_5OCSNH_2 + S + C_2H_5CSSNH_4$$

es entsteht Aethylxanthogenamid, Schwefel und äthylxanthogensaures Ammoniak.

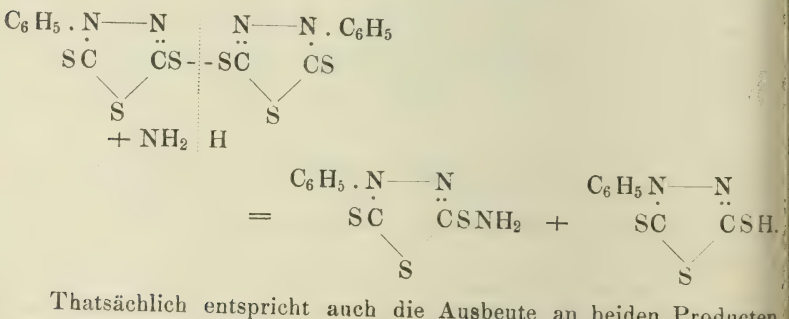
Gelegentlich der Untersuchung der von mir gewonnenen Biazolondisulfide[3]) habe ich ebenfalls die Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf diese Verbindungen geprüft, Versuche, die um so anziehender erschienen, als hier bei analogem Reactionsverlauf Aminobiazolone entstehen mussten und damit also eine Methode gegeben war, die Hydrosulfürgruppe durch die Aminogruppe zu ersetzen. Meine Erwartung täuschte mich insofern nicht, als in der That Ammoniak in alkoholischer Lösung sehr leicht mit den genannten Disulfiden in Reaction tritt, die resultirenden Producte zeigten jedoch

[1]) Diese Berichte 9, 1636 und Ann. d. Chem. 75, 122.

[2]) Ann. d. Chem. 72, 11. [3]) Diese Berichte 27, 2507.

nicht die Eigenschaften, welche von einem Aminobiazolon vorauszu sehen sind. Die nähere Verfolgung des Processes hat dann ergeben dass hier eine Reaction stattfindet, die um so grösseres Interesse verdient, als sie zu einer bisher noch unbekannten Klasse von Schwefelstickstoffverbindungen führt; die Reaction bleibt ferner nicht auf Ammoniak beschränkt, sondern lässt sich auch auf primäre und secundäre Amine ausdehnen. Es sei im Folgenden über diese Untersuchungen berichtet, soweit dieselben sich bisher auf das Phenyldithiobiazolondisulfid erstrecken; ich gedenke an anderer Stelle ausführlicher darauf zurückzukommen.

Behandelt man das in Alkohol unlösliche Phenyldithiobiazolondisulfid mit alkoholischem Ammoniak, so tritt bereits nach kurzer Zeit bei gewöhnlicher Temperatur vollkommene Lösung ein. Aus der nahezu farblosen Flüssigkeit fällt auf Zusatz von Wasser ein Product in weissen Nadeln aus, während beim Eindampfen des Filtrates das Ammoniaksalz des Phenyldithiobiazolonsulfhydrats zurückbleibt. Aus der Erkenntniss der Natur des in Wasser unlöslichen Körpers hat sich nun ergeben, dass letzterer durch Addition einer Aminogruppe an eine Hälfte des Disulfids entstanden ist. Es findet darnach durch Ammoniak eine Spaltung statt, indem eine Hälfte des Disulfids mit einem Wasserstoffatom des Ammoniaks das betr. Mercaptan bildet, während die andere sich mit dem Aminorest vereinigt, ein Vorgang, der durch folgende Gleichung veranschaulicht werden kann:



Thatsächlich entspricht auch die Ausbeute an beiden Producten den durch die vorstehende Gleichung gegebenen Verhältnissen.

Die entstandene Aminoverbindung ist der Repräsentant einer neuen Körperklasse, sie muss als ein Derivat des hypothetischen Hydrosulfamins, $NH_2.SH$, betrachtet werden, von welchem man bisher unmittelbare Abkömmlinge nicht erhalten hat. Unsere Kenntnisse über das geschwefelte Hydroxylamin beschränken sich vielmehr auf einige Verbindungen der Form R_2NSSNR_2 und R_2NSNR_2; erstere, welche gleichsam als Disulfide eines am Stickstoff zweifach alkylirten Hydrosulfamins, R_2NSH, betrachtet werden können, wurden von

A. Michaelis und K. Luxembourg[1]) durch Einwirkung von S_2Cl_2 auf secundäre Amine gewonnen, während Lengfeld und Stieglitz[2]) sowie A. Michaelis[3]) Verbindungen der zweiten Art, die sogen. Thiodiamine, auf ähnlichem Wege mittels SCl_2 darstellten.

Besonders charakteristisch für die neue Verbindung, die als Phenyldithiobiazolonhydrosulfamin bezeichnet werden muss, ist die leicht eintretende Abspaltung von Ammoniak unter Rückbildung des Biazolondisulfids. Bereits bei kurzem Aufkochen der alkoholischen Lösung des Amins scheidet sich das Disulfid aus, während zugleich Ammoniak entweicht; bei Gegenwart von Mineralsäuren findet ein derartiger Zerfall momentan statt. Dieses Verhalten steht ganz im Einklang mit den von Michaelis (l. c.) sowohl bei den Thiodiaminen wie bei den Dithiodiaminen gemachten Beobachtungen, auch diese werden durch Säuren leicht gespalten und zwar in Schwefel und Amin. Der näheren Aufklärung bedurfte die auffallende Thatsache, dass bei dem Spaltungsprocess neben dem Disulfid nicht im Sinne der Gleichung[4])

$$(Bz \,.\, S \,.\, NH_2)_2 = Bz \,.\, S \,.\, S \,.\, Bz + NH_2 \,.\, NH_2$$

Hydrazin, sondern Ammoniak entsteht. Die nächstliegende Annahme, dass das Hydrazin vielleicht intermediär sich bilde, aber in Ammoniak und Stickstoff zerfalle, musste aufgegeben werden, nachdem ein entsprechend geleiteter Versuch erwiesen, dass in Wirklichkeit kein Stickstoff als solcher bei der Reaction frei wird. Es blieb deshalb nur die Möglichkeit übrig, dass die Spaltung des Hydrosulfamins unter gleichzeitiger Aufnahme von 2 Atomen Wasserstoff, die dem Alkohol unter Oxydation desselben entnommen werden, nach folgender Gleichung erfolge:

$$2\,BzSNH_2 + H_2 = BzSSBz + 2NH_3.$$

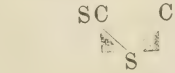
Dass der Reactionsverlauf sich nun wirklich in der durch vorstehende Gleichung veranschaulichten Weise gestaltet, ergiebt sich aus dem Umstand, dass bei Ausschluss von dehydrirbaren Agentien, d. h. beim Erhitzen der Substanz für sich oder in indifferenten Lösungsmitteln die in Frage stehende Spaltung gar nicht oder in anderer Weise erfolgt. — In etwas veränderter Form spielt sich der Process

---

[1]) Diese Berichte 28, 165. [2]) Diese Berichte 28, 2742.

[3]) Diese Berichte 28, 1012.

[4]) Der Kürze halber will ich in dieser und den folgenden Formgleichungen den Biazolonrest



mit Bz bezeichnen.

auch ab, wenn man das Hydrosulfamin mit alkoholischem Kali behandelt, und zwar nach den Reactionsproducten zu schliessen, in folgender Weise:

$$3\,BzSNH_2 + C_2H_5OH + 4\,KOH = BzOC_2H_5 + 2\,BzSK + K_2SO_3 + 3\,NH_3 + H_2O.$$

Als neue Verbindung erhält man bei dieser Reaction das Aethoxyphenyldithiobiazolon.

Während das Biazolonhydrosulfamin durch seine Unbeständigkeit sich wesentlich von dem Hydroxylamin und dessen Alkylderivaten unterscheidet, zeigt es andrerseits seine Beziehungen zu diesen in der grossen Reactionsfähigkeit seiner Aminogruppe. So reagiren die niederen aliphatischen Aldehyde sofort unter lebhafter Wärmeentwicklung, bei den aromatischen bedarf es zur Condensation geringer Wärmezufuhr. Näher verfolgt wurde bisher die Einwirkung von Benzaldehyd und Zimmtaldehyd; die Condensation geht hier in der Weise vor sich, dass gleiche Moleküle Amin und Aldehyd sich unter Wasseraustritt mit einander vereinigen, also analog wie beim Hydroxylamin, z. B.

$$BzS.NH_2 + C_6H_5.CHO = H_2O + BzS.N:CH.C_6H_5.$$

Das vorliegende Derivat des »Benzalsulfims«, wie ich das geschwefelte Benzaldoxim nennen will, ist wesentlich beständiger wie das betr. Hydrosulfamin, es schmilzt unzersetzt und kann ohne Gefahr mit siedendem Alkohol behandelt werden. Unter dem Einfluss von Mineralsäuren erfolgt jedoch eine Spaltung der Sulfime ganz analog wie beim Sulfamin selbst, ein Vorgang der von besonderem Interesse ist, weil hierbei die Imide der Aldehyde bezw. deren Salze entstehen.

So liessen sich unter den im experimentellen Theile dargelegten Bedingungen bei der Einwirkung von Salzsäure die Chlorhydrate des Benzylidenimids und des Cinnamylidenimids gewinnen, entsprechend der Gleichung:

$$2\,BzSN:CHR + 2\,HCl + H_2 = 2\,RCH:NH(HCl) + BzSSBz.$$

Aceton reagirt ebenfalls sehr leicht mit dem Hydrosulfamin, während bei anderen Ketonen eine Condensation nicht einzutreten scheint, die nähere Untersuchung steht jedoch noch aus. —

Die primären und secundären Amine der aliphatischen Reihe zeigen dem Phenyldithiobiazolondisulfid gegenüber ein ganz analoges Verhalten wie Ammoniak, und zwar erfolgt die Zerlegung des Disulfids durch die erwähnten Basen nicht minder leicht:

$$\text{I.}\quad \begin{matrix} BzSSBz \\ +\,RNHH \end{matrix} = BzSNHR + BzSH$$

$$\text{II.}\quad \begin{matrix} BzSSBz \\ +\,R_2NH \end{matrix} = BzSNR_2 + BzSH.$$

Man erhält den entstehenden Gleichungen gemäss neben dem Sulfhydrat mono- und dialkylirte Abkömmlinge des Phenyldithiobiazolonhydrosulfamins; diese Alkylderivate sind in ihren ganzen Eigenschaften der Stammsubstanz ausserordentlich ähnlich, sie sind ebenso empfindlich gegen Mineralsäuren, auch in alkoholischer Lösung wird leicht Disulfid und Amin zurückgebildet.

Die tertiären aliphatischen Amine wirken, wie nach den bisherigen Erörterungen wohl zu erwarten war, auf das Biazolondisulfid nicht ein, wenigstens nicht unter den Bedingungen, bei welchen sich die Reaction mit den angeführten Basen vollzieht; wird dagegen das Disulfid längere Zeit mit den tertiären Basen in alkoholischer Lösung erhitzt, so giebt sich durch die allmählich erfolgende Lösung des Disulfids ebenfalls der Eintritt einer Reaction kund. Es zeigte sich, dass hierbei eine Reduction zum Mercaptobiazolon erfolgt, indem die Flüssigkeit schliesslich nur das Mercaptid des betr. Amins enthält. Wahrscheinlich findet die Reduction des Disulfids auch hier auf Kosten des Alkohols unter Oxydation desselben statt; in welcher Weise dieselbe durch das Amin eingeleitet wird, bleibt allerdings fraglich; übrigens kann man bei der Siedetemperatur des Alkohols denselben Vorgang auch beim Ammoniak sowie bei den primären und secundären Aminen beobachten.

Was schliesslich die aromatischen Amine anbetrifft, so sind dieselben in ihrer Wirkung in Bezug auf das Dithiobiazolondisulfid den Aminen der aliphatischen Reihe zwar ähnlich, es resultiren hier jedoch durch den Eintritt einer secundären Reaction ganz andre Producte wie die bisher beschriebenen. Bei gewöhnlicher Temperatur wird das Disulfid von primären aromatischen Basen nicht angegriffen, arbeitet man dagegen in siedendem Alkohol, so geht das Disulfid bald in Lösung. Aus der Reactionsflüssigkeit lassen sich neben dem Biazolonsulfhydrat Producte isoliren, welche der Analyse zufolge entstanden sein müssen, indem die betr. Anilidogruppe sich an eine Hälfte des Disulfids angegliedert hat, scheinbar analog den oben constatirten Spaltungsprocessen, also z. B. beim Anilin:

$$\begin{matrix} \mathrm{BzS.SBz} \\ +\ \mathrm{C_6H_5.NH\,H} \end{matrix} = \mathrm{BzSNHC_6H_5} + \mathrm{BzSH}.$$

Das Reactionsproduct unterscheidet sich aber wesentlich von den oben behandelten Derivaten des Hydrosulfamins; es wird durch Mineralsäuren nicht zerstört, sondern bildet Salze mit denselben. Sprach schon diese Beständigkeit nach den bisher gemachten Erfahrungen gegen die eben angeführte Constitution, so ergab in Uebereinstimmung damit die qualitative Prüfung, dass nicht eine secundäre, sondern eine primäre Base vorliegt. Dieser Befund erklärt sich, wenn man annimmt, dass

in der zweiten Phase der Reaction sich eine Umlagerung im Sinne folgender Gleichung, also ähnlich wie bei der Umwandlung von Diazoamido- in Amidoazo-Verbindungen, vollzogen habe:

$$BzSNHC_6H_5 = BzSC_6H_4NH_2.$$

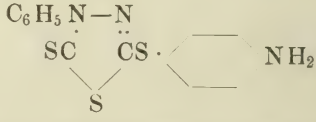
In Wirklichkeit lassen sich alle Thatsachen mit der sich aus vorstehender Gleichung ableitenden Constitution gut in Einklang bringen. Die neue Verbindung ist ein gemischtes Sulfid und demgemäss als Phenyldithiobiazolonaminophenylsulfid zu bezeichnen.

Es zeigt sich hier wiederum in eclatanter Weise, wie bei chemischen Processen die Tendenz zur Bildung der beständigsten Atomcomplexe obwaltet. Statt der labilen Form des Hydrosulfamins resultirt die stabile des Sulfids.

Aus dem Umstand, dass eine ähnliche Reaction bei tertiären aromatischen Basen nicht vor sich geht, lässt sich auch mit Sicherheit schliessen, dass eine Umlagerung, wie angedeutet, statt hat, also das Hydrosulfaminderivat intermediär gebildet wird und nicht etwa der Biazolonrest direct in den Anilinkern eingreift, wobei dann natürlich der Wasserstoff einer Methingruppe sich mit der anderen Hälfte des Disulfids zum Sulfhydrat vereinigen müsste. Dimethylanilin zeigt z. B. keinerlei Einwirkung auf das Disulfid, dagegen verläuft der Process bei secundären aromatischen Aminen wie beim Anilin selbst, offenbar, weil hier wiederum ein Wasserstoffatom der Aminogruppe zur Bildung des Mercaptans verfügbar ist; so gewinnt man z. B. bei Anwendung von Monoäthylanilin ein äthylirtes Aminophenylsulfid:

$$BzSSBz + C_6H_5NHC_2H_5 = BzS.C_6H_4.NHC_2H_5 + BzSH.$$

Betreffs der Constitution des Dithiobiazolonaminophenylsulfids erübrigt es schliesslich noch, den Nachweis zu führen über die Stellung der Aminogruppe zum Biazolonrest. Es gelang dies in einfacher Weise auf indirectem Wege, indem sich herausstellte, dass ein in *p*-Stellung substituirtes Anilin ein ähnliches Reactionsproduct nicht liefert, bezw. überhaupt keine Spaltung des Disulfids herbeiführt. Es muss demzufolge der Rest des Mercaptans in *p*-Stellung zur Aminogruppe eingreifen, dem fraglichen Sulfid also folgende Constitution zukommen.



Phenylhydrazin, das ebenfalls in seinem Verhalten gegen die Biazolondisulfide geprüft wurde, giebt sich nur als reducirendes Agens zu erkennen, man erhält ausschliesslich die Mercaptide dieser Base.

Experimentelles.

Phenyldithiobiazolonhydrosulfamin, $C_6H_5 . N—N$ / $SC \quad C.S.NH_2$ / S.

Das Phenyldithiobiazolondisulfid wird in etwa der 15 fachen Gewichtsmenge Alkohol fein suspendirt und alsdann das halbe Volumen alkoholisches Ammoniak hinzugefügt; nach einiger Zeit — zur Beschleunigung der Reaction kann man auch auf ca. 30° erwärmen — tritt vollkommene Lösung ein. Aus der nahezu farblosen Flüssigkeit fällt auf Zusatz von Wasser bei guter Kühlung das Reactionsproduct in fast weissen Nädelchen aus; dieselben färben sich beim Trocknen nach einiger Zeit grünlich-gelb, sie werden von Benzol, Aether und Chloroform aufgenommen, kaum von Ligroïn und Wasser. Zum Umkrystallisiren verwendet man zweckmässig Benzol-Ligroïn oder Chloroform; aus letztgenanntem Lösungsmittel erhält man schöne durchsichtige Prismen, die gegen 130° unter Braunfärbung erweichen und bei 136° unter Aufschäumen schmelzen. Im Uebrigen erwies sich das Rohproduct für alle späteren Versuche als hinlänglich rein.

Analyse: Ber. für $C_8H_7N_3S_3$.

Procente:	H 2.90,	C 39.83,	N 17.42.
Gef. »	» 3.08, 2.99,	» 40.29, 39.64,	» 17.22,

Eine Molekulargewichtsbestimmung, welche nach der Siedemethode in Benzollösung ausgeführt wurde, ergab ebenfalls Werthe, welche der angeführten Formel entsprechen.

Berechnet: M = 241. Gefunden: M = 276, 281.

Dampft man die vom Biazolonhydrosulfamin abfiltrirte Reactionsflüssigkeit bis auf ein geringes Volumen ein, so erstarrt der Rückstand beim Erkalten zu einem Haufwerk von prächtigen, seidenglänzenden Nadeln; dieselben stellen das Ammoniaksalz des Phenyldithiobiazolonsulfhydrats dar. Das Salz ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol; der Schmelzpunkt liegt etwas über 200°, während schon gegen 160° unter Gelbfärbung Erweichung bemerkbar wird.

Analyse: Ber. für $C_8H_5N_2S_2 . SNH_4$.

Procente: N 17.28.

Gef. » » 17.29.

Aus 20 g Disulfid erhielt ich $9^1/_2$ g Hydrosulfamin und über 10 g Ammoniumsalz.

Das Phenyldithiobiazolonhydrosulfamin wird beim Kochen der alkoholischen Lösung in das Disulfid zurückverwandelt, wobei gleichzeitig Ammoniak entweicht. Da aus den eingangs angedeuteten Gründen anzunehmen war, dass bei diesem Spaltungsprocess neben Ammoniak noch Stickstoff entsteht, so wurde zur Prüfung dieser Frage der Versuch unter entsprechenden Bedingungen wiederholt. Ich überschichtete

das Amin in einem Kölbchen mit Alkohol und verband das letztere mit einem Rückflusskühler, an welchen sich ein Absorptionsgefäss mit Schwefelsäure und weiterhin ein mit Kalilauge gefülltes Azotometer anschloss. Alsdann wurde durch den Apparat bis zur vollständigen Verdrängung der Luft Kohlensäure geleitet und darauf das Kölbchen zum Sieden erhitzt; dabei zeigte sich, dass sämmtliche Gase von der Schwefelsäure bezw. von der Kalilauge absorbirt wurden, dass also kein Stickstoff bei der Reaction entweicht. Bei einem weiteren Versuch wurden die freiwerdenden Gase in Normalschwefelsäure geleitet und die Menge des Ammoniaks durch Titration bestimmt. Es ergab sich, dass die Spaltung des Hydrosulfamins quantitativ verläuft; es berechnen sich nämlich nach der Gleichung:

$$2\ C_6H_5N_2S_3NH_2 + H_2 = 2\ NH_3 + (C_8H_5N_2S_3)_2$$

7.05 pCt. NH_3, gefunden wurden 6.64 pCt.

Durch Mineralsäuren wird das Hydrosulfamin bereits in der Kälte zerlegt und zwar ebenfalls in Disulfid und Ammoniak bezw. dessen Salze; versetzt man z. B. die Lösung in Chloroform mit alkoholischer Salzsäure, so fällt Salmiak aus, während das gleichzeitig entstandene Disulfid beim Eindampfen der Lösung in den charakteristischen gelben Blättchen auskrystallisirt. Dass dieser Spaltungsprocess unter Wasserstoffaufnahme erfolgt, d. h. für den Verlauf desselben die Gegenwart des den Wasserstoff liefernden Alkohols wesentlich ist, geht deutlich aus folgendem Versuch hervor. Leitet man in die Lösung des Amins (in Chloroform oder Benzol) gut getrocknete, gasförmige Salzsäure, so wird ein amorphes, gelbes Product gefällt, das aller Wahrscheinlichkeit nach das Chlorhydrat des Hydrosulfamins ist; dasselbe konnte nicht weiter untersucht werden, da es bereits beim Abfiltriren unter dem Einfluss der Feuchtigkeit der Luft partiell in Disulfid und Salmiak zerfällt.

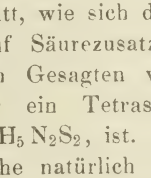
Die Zersetzung, welche das Hydrosulfaminderivat beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt erleidet, ist complicirter Natur; eine nähere Verfolgung des Vorgangs lehrte, dass als gasförmige Producte Ammoniak und Stickstoff entweichen, jedoch zeigte eine quantitative Bestimmung, dass etwa nur die Hälfte der Gesammtmenge des Stickstoffs der Aminogruppe in der bezeichneten Art entweicht. Als Rückstand blieb eine braune, zähe Masse, die mit wenig Chloroform, in welchem sie sich am leichtesten löst, aufgenommen wurde. Auf vorsichtigen Zusatz von Alkohol fiel aus dieser Lösung ein amorphes, gelbes Product aus, welches durch Umkrystallisiren aus siedendem Benzol als schwach gelbliches, glänzendes Krystallmehl erhalten wurde. Das reine Product schiesst aus Chloroform-Alkohol auch zuweilen in Nädelchen an. Der Schmelzpunkt liegt bei 131—132°. Die Verbindung unterscheidet sich in ihrer procentischen Zusammensetzung

vom Biazolondisulfid durch einen Mehrgehalt von zwei Atomen Schwefel.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{10}N_4S_8$.
Procente: H 1.94, C 37.35, N 10.89, S 49.80.
Gef. » » 2.09, » 36.30, » 10.81, » 49.39.

Auch hinsichtlich der Constitution bestehen nahe Beziehungen zum Disulfid, jedenfalls ist in dem Molekül der Biazolonring unverändert erhalten, wie daraus hervorgeht, dass beim Kochem mit alkoholischem Ammoniak das oben beschriebene Ammoniummercaptid resultirt. Zugleich findet bei diesem Uebergang in das Mercaptobiazolon eine Abspaltung von Schwefel, bezw. die Bildung von Schwefelammonium statt, wie sich daran zu erkennen giebt, dass die Reactionsflüssigkeit auf Säurezusatz Schwefelwasserstoff entwickelt. Ich glaube nach dem Gesagten wohl annehmen zu dürfen, dass der fragliche Körper ein Tetrasulfid des Phenyldithiobiazolons, $C_8H_5N_2S_2 . SSSS . C_8H_5N_2S_2$, ist. Zweifelhaft bleibt nur die Bildung des Tetrasulfids, welche natürlich nur auf Kosten eines Theils des Hydrosulfamins, d. h. durch tiefer greifende Zersetzung desselben erfolgt sein kann, worauf auch der Umstand hinweist, dass neben der schwefelreichen Substanz in erheblicher Menge braune Schmieren entstehen.

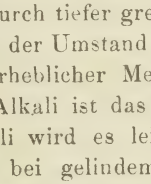
Gegen wässriges Alkali ist das Biazolonhydrosulfamin indifferent; von alkoholischem Kali wird es leicht gelöst, und zwar entwickelt diese Lösung bereits bei gelindem Erwärmen Ammoniak. Erhitzt man zum Sieden, so wird Kaliumsulfit abgeschieden, während beim Verdünnen mit Wasser ein Product in weissen, feinen Nadeln ausfällt; dasselbe wird durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in schönen, seidenglänzenden Nadeln erhalten, die bei 87—88° zu einem farblosen Oel schmelzen; das letztere siedet gegen 230° unzersetzt. Der neue Körper ist Aethoxyphenyldithiobiazolon,



Analyse: Ber. für $C_{10}H_{10}N_2S_2O$.
Procente: H 4.19, C 50.41, N 11.76, S 26.89.
Gef. » » 4.43, » 50.32, » 11.91, » 26.50.

Das Filtrat von der oben beschriebenen Aethoxyverbindung enthält noch das Kaliumsalz des Phenyldithiobiazolonsulfhydrats.

Phenyldithiobiazolonbenzalsulfim,



Molekulare Mengen Benzaldehyd und Phenyldithiobiazolonhydrosulfamin werden auf dem Wasserbad erwärmt, wobei die Masse inner-

halb weniger Minuten vorübergehend zusammenschmilzt; das dickflüssige Oel erstarrt bald darauf zu einer gelben, festen Masse, während zugleich das bei der Reaction entstehende Wasser sich an den Gefässwandungen absetzt. Das Reactionsproduct wird am leichtesten von Chloroform gelöst; auf Zusatz von Alkohol erstarrt diese Lösung zu einem steifen Brei feiner, verfilzter Nädelchen; dieselben werden zur Entfernung etwa vorhandener, geringer Mengen Disulfid mit wenig alkoholischem Ammoniak behandelt, abgesaugt und behufs vollkommener Reinigung in siedendem Benzol gelöst; fügt man zu der heissen Lösung etwa das doppelte Volumen Alkohol, so schiessen alsbald feine, weisse Nädelchen an, welche bei längerem Stehen in der Flüssigkeit zum grössten Theil verschwinden, während sich zugleich am Boden des Gefässes schöne Krystalle absetzen, die aus wasserklaren, rautenförmigen, dicken Tafeln bestehen. Die nahe liegende Vermuthung, dass bei diesem Vorgang vielleicht Umlagerung des Sulfims in eine stereoisomere Modification erfolge, bestätigte sich nicht. Beide Krystallformen zeigen ganz dieselben Eigenschaften; sie erweichen bei 154° und schmelzen glatt bei 155° zu einem klaren, gelben Oel, welches beim Erkalten sofort wieder erstarrt. Je nach der Concentration der Lösungen krystallisiren auch zuweilen lange, gelbliche, glasglänzende Nadeln aus, die sich von den oben genannten Producten ebenfalls nur durch die Krystallform unterscheiden. Auch alle weiteren Versuche, eine stereoisomere Form aufzufinden, blieben bisher ohne den gewünschten Erfolg.

Die Condensation zwischen Aldehyd und Amin vollzieht sich auch bei gewöhnlicher Temperatur und zwar in alkoholischer Lösung im Verlauf einiger Stunden, dabei werden jedoch durch eine partielle Zersetzung des Hydrosulfamins grössere Mengen Disulfid gebildet. Auch in diesem Falle wurde ein Condensationsproduct erhalten, welches sich in keiner Weise von dem oben beschriebenen unterschied.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{11}N_3S_3$.

Procente: H 3.34, C 54.71, N 12.77.

Gef. » » 3.44, » 54.39, » 12.77.

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde mit Hülfe des Beckmann'schen Apparates nach der Gefrierpunktsmethode in Naphtalin vorgenommen.

Molekulargewicht: Ber. für $C_{15}H_{11}N_3S_3$: M 329.

Gef.: » 310, 320.

Spaltung des Biazolonbenzalsulfims durch Salzsäure: Löst man das Sulfim in reinem getrocknetem Benzol und versetzt die Lösung in der Kälte tropfenweise mit alkoholischer Salzsäure, so wird sofort ein bräunlich-gelber Niederschlag abgeschieden, welcher sich innerhalb weniger Augenblicke wieder löst, während die Flüssigkeit hellgelb wird und nunmehr feine, silberglänzende, weisse Blättchen ausfallen.

Der zunächst entstehende Niederschlag ist aller Wahrscheinlichkeit nach das Chlorhydrat des Sulfims, welches auf Kosten des Alkohols weiterhin in der eingangs erläuterten Weise gespalten wird; es lassen sich also auch äusserlich diese beiden Phasen des Processes verfolgen. Vollzieht sich die Einwirkung der Säure unter Ausschluss von Alkohol, leitet man also gasförmige Salzsäure in die Benzollösung ein, so ändert sich das momentan ausfallende bräunliche Product in der Lösung nicht weiter; wie bereits oben bemerkt, konnte die auf diese Weise sich ergebende amorphe Substanz nicht näher untersucht werden, sie verschmiert an der Luft sofort, wobei neben einem zähen, gelben Product Benzaldehyd und Salmiak entstehen.

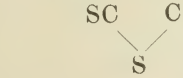
Der bei Anwendung von alkoholischer Salzsäure gewonnene, schön krystallisirte Körper zerfällt bei Gegenwart von Wasser momentan in Benzaldehyd und Salmiak, worauf es auch beruht, dass die Substanz beim Liegen an der Luft in kürzester Zeit nach Benzaldehyd riecht. Von Alkohol wird die Verbindung sehr leicht aufgenommen, nach wenigen Augenblicken scheidet sich aus der Lösung Salmiak ab; die Lösung enthält jetzt Benzylidendiäthyläther, der durch Wasser als farbloses Oel ausgefällt wird und sich durch seinen charakteristischen Geruch zu erkennen giebt. Der neue Körper schmilzt bei 180—181° unter schwachem Aufschäumen. Die Verbindung ist das salzsaure Salz des Benzylidenimids (vergl. die folgende Mittheilung). Auch die Analyse des Salzes lieferte die entsprechenden Zahlen.

Analyse: Ber. für C_7H_7N . HCl.

Procente: N 9.89, Cl 25.09.

Gef. » » 9.94, » 24.79.

Phenyldithiobiazoloncinnamalsulfim,



Die Condensation zwischen dem Biazolonhydrosulfamin und Zimmtaldehyd vollzieht sich ziemlich glatt, wenn man die alkoholische Lösung der Componenten kurze Zeit auf 50—60° erwärmt. Man lässt die Reactionsflüssigkeit einige Stunden stehen, wobei dieselbe sich langsam mit feinen, verfilzten Nädelchen erfüllt; dieselben werden von Benzol und Chloroform ziemlich leicht aufgenommen, weniger von Aether, sie sind fast unlöslich in Alkohol. Zum Umkrystallisiren eignet sich am besten Benzol oder Chloroform-Alkohol. Das Sulfim stellt im reinen Zustand schwach gelblich gefärbte, feine, verfilzte Nadeln dar, die bei 172° erweichen und bei 173° schmelzen. Ein Stereoisomeres konnte auch in diesem Falle bisher nicht gefunden werden.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{13}N_3S_3$.

Procente: N 11.83, S 27.04.

Gef. » » 11.70, » 26.60.

Cinnamylidenimidchlorhydrat, $[C_6H_5.CH:CH.CH:NH(HCl)]_x$.

Die Spaltung des eben beschriebenen Sulfims mit alkoholischer Salzsäure erfolgt ganz analog wie beim Benzalsulfim und lässt sich unter genau denselben Bedingungen ausführen; auch hier kann man wieder beide Reactionsphasen beobachten. Zunächst entsteht das Additionsproduct von Säure und Sulfim, alsdann erfolgt die Spaltung, wobei das Chlorhydrat des Cinnamylidenimids je nach der Menge des angewandten Benzols in wasserhellen, glänzenden Nadeln oder silberglänzenden Blättchen ausgeschieden wird. Das Salz gleicht in seinem ganzen Verhalten dem des Benzylidenimids, es scheint gegen Feuchtigkeit nicht ganz so empfindlich wie das letztgenannte zu sein, wie man daraus schliessen kann, dass der Geruch nach Zimmtaldehyd beim Liegen an der Luft erst nach einiger Zeit bemerkbar wird.

Kommt das Salz direct mit Wasser in Berührung, so erfolgt die Zerlegung in Aldehyd und Salmiak jedoch momentan. Beim Erhitzen bräunt sich die Substanz gegen 100° und backt gegen 170° zu einer schwarzen Masse zusammen.

Analyse: Ber. für $C_9H_9N.HCl$.

Procente: N 8.36, Cl 21.19.

Gef. » » 8.35, » 20.80.

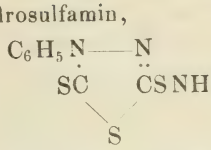
Phenylhydrazin reagirt mit dem salzsauren Cinnamylidenimid unter starker Erwärmung, und zwar resultiren als Reactionsproducte Salmiak und Cinnamylidenphenylhydrazon, welch letzteres aus Alkohol in dicken, klaren Säulen vom Schmelzpunkt 168° gewonnen wurde. Der Process verläuft also nach der Gleichung:

$$C_6H_5CH:CH.CH:NH(HCl) + C_6H_5NH.NH_2 = NH_4Cl + C_6H_5.CH:CH.CH:N.NHC_6H_5.$$

Einwirkung von Methylamin auf Phenyldithiobiazolondisulfid.

Das mit Alkohol übergossene Disulfid wird mit der gleichen Gewichtsmenge Methylamin (in 33procentiger, wässriger Lösung, versetzt. Nach kurzem Durchschütteln, schneller bei schwachem Erwärmen wird das Disulfid gelöst. Beim Verdünnen mit Wasser erhält man ebenso wie bei der Einwirkung von Ammoniak eine Ausscheidung von weissen Nadeln, welche ganz ähnliche Eigenschaften wie das oben beschriebene Hydrosulfaminderivat zeigen. Der Schmelzpunkt wurde bei 85° gefunden. Sowohl in siedendem Alkohol wie bei Gegenwart von Mineralsäuren wurden Disulfid und Me-

thylamin zurückgebildet. Die neue Verbindung ist ein methylirtes Phenyldithiobiazolonhydrosulfamin,



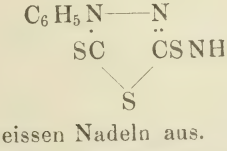
Dass das Methylamin somit eine Spaltung des Disulfids in der mehrfach erwähnten Weise bewirkt hat, giebt sich auch daraus zu erkennen, dass die Reactionsflüssigkeit das Methylaminsalz des Phenyldithiobiazolonsulfhydrats enthält.

Analyse: Ber. für $C_9H_9N_3S_3$.

Procente: N 16.47.

Gef. » » 16.61.

Ebenso leicht wie durch Methylamin vollzieht sich die Spaltung des Phenyldithiobiazolondisulfids durch Aethylamin. Das betr. Aethylhydrosulfamin,



fällt in glänzenden, weissen Nadeln aus. Aus Benzol-Ligroïn gewinnt man derbe, büschelförmig verwachsene Nadeln, die bei 95—96° ohne Zersetzung schmelzen.

Dimethylamin zeigt gegenüber dem Disulfid dieselbe Reactionsfähigkeit wie die beiden vorhin genannten primären Basen. Das betr. Dimethylhydrosulfamin fällt als gelbliches Oel aus und konnte bisher nicht in krystallinischen Zustand übergeführt werden; es dürfte jedoch nach dem ganzen Verhalten des Productes kein Zweifel darüber obwalten, dass dasselbe das zu erwartende Dimethylderivat des Biazolonhydrosulfamins ist, wurde doch auch beim Eindampfen der von dem Oel befreiten Flüssigkeit das Mercaptid des Dimethylamins als zweites Reactionsproduct gefunden. Dieses Salz krystallisirt in weissen, glänzenden Blättchen, die in Alkohol und Wasser leicht löslich sind. Schmp. 117—118°.

Analyse: Ber. für $C_8H_5N_2S_2 . SH[NH(CH_3)_2]$.

Procente: H 5.26, C 46.32.

Gef. » » 5.52, » 46.44.

Einwirkung von tertiären Basen.

Trimethylamin reagirt bei gewöhnlicher Temperatur nicht mit dem Biazolondisulfid, eine Einwirkung erfolgt erst, wenn das Disulfid mit der alkoholischen Lösung des Amins zum Sieden erhitzt wird; nach ungefähr halbstündigem Kochen ist eine klare Lösung entstanden; dieselbe erfährt auf Zusatz von Wasser keine Trübung; dampft man sie bis auf ein geringes Volumen ein und lässt den

Rückstand langsam erkalten, so krystallisiren in demselben grosse, längsseitig verwachsene Säulen aus. Dieser prächtig krystallisirte Körper ist das Biazolonmercaptid des Trimethylamins. Schmp. 145—146°.

Analyse: Ber. für $C_8H_5N_2S_2 . SH[N(CH_3)_3]$.

Procente: N 11.41.

Gef. » » 11.86.

Tripropylamin zeigt, wie zu erwarten war, ganz das gleiche Verhalten wie die Trimethylbase; man erhält ausschliesslich das Tripropylaminsalz des Dithiobiazolonsulfhydrats. Prächtige grosse Blätter, die sich leicht in Alkohol, schwerer in Wasser lösen. Schmp. 126°. Zum Vergleich wurden die vorstehenden Mercaptide auch direct aus dem Phenyldithiobiazolonsulfhydrat und den Aminbasen dargestellt.

Phenyldithiobiazolondisulfid und Anilin.

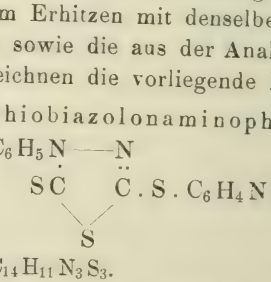
Das Disulfid wird in Alkohol fein suspendirt und mit der für 2 Moleküle berechneten Menge Anilin bis zur völligen Lösung am Rückflusskühler gekocht, wozu etwa eine halbe Stunde erforderlich ist. Durch einen Ueberschuss an Anilin wird die Reaction beschleunigt. Nach dem Erkalten versetzt man die Flüssigkeit vorsichtig mit Wasser oder bei einem Ueberschuss von Anilin zweckmässig mit verdünnter Essigsäure, wobei das Reactionsproduct sich gleich in krystallinischer Form abscheidet; dasselbe wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol in nahezu farblosen, glänzenden Blättchen gewonnen, deren Schmelzpunkt bei 163—164° liegt. Löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, schwer in Ligroïn, unlöslich in Wasser.

In ihrem chemischen Verhalten charakterisirt die Verbindung sich als eine schwache Base, die mit Mineralsäuren gut krystallisirende Salze bildet; in wässriger Lösung dissociiren dieselben. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure entsteht eine Diazoverbindung, die sich durch eine relativ grosse Beständigkeit auszeichnet, indem man erst bei einer Temperatur von 60—70° eine Stickstoffentwicklung in der Lösung wahrnimmt.

Die neue Base ist vollkommen beständig gegen Säuren wie gegen Alkali, wird auch beim Erhitzen mit denselben nicht zerstört.

Die Eigenschaften sowie die aus der Analyse sich ergebende Zusammensetzung kennzeichnen die vorliegende Base als

Phenyldithiobiazolonaminophenylsulfid,



Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}N_3S_3$.

Procente: H 3.47, C 52.99, N 13.24, S 30.28.

Gef. » » 3.71, » 52.70, » 13.09, » 30.38.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode (Benzol als Lösungsmittel) ergab ebenfalls entsprechende Werthe:

Ber. M = 317.
Gef. » = 299.

Das neben vorstehendem Sulfid bei der Spaltung des Disulfids entstandene Mercaptan findet sich als Anilinsalz in der Reactionsflüssigkeit gelöst. Dieses Mercaptid ist ungemein leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in kaltem Wasser; es krystallisirt aus Alkohol-Aether in feinen Nädelchen, die bei 155° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_8H_5S_2N_2SH \cdot C_6H_5NH_2$.
Procente: H 4.07, C 52.67.
Gef. » » 4.04, » 53.15.

Chlorhydrat des Phenyldithiobiazolonaminophenylsulfids. Aus der absolut alkoholischen Lösung der Base wird auf Zusatz von Salzsäure das ziemlich schwer lösliche Chlorhydrat in feinen, weissen Nadeln gefällt. Das Salz schmilzt bei 194°; es dissociirt, wie bereits erwähnt, in wässriger Lösung.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}N_3S_3 \cdot HCl$.
Procente: Cl 10.04.
Gef. » » 9.87.

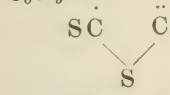
Versetzt man die salzsaure alkoholische Lösung des Chlorhydrats mit der berechneten Menge Nitrit und trägt darauf die Flüssigkeit in eine alkalische Lösung von β-Naphtol ein, so beginnt nach kurzer Zeit die Abscheidung einer intensiv rothen

Azoverbindung. Diese löst sich ziemlich leicht in Benzol und krystallisirt daraus in schönen glänzenden Nädelchen, die bei 218° schmelzen. Der Azokörper löst sich in conc. Schwefelsäure mit schön fuchsinrother Farbe und wird aus dieser Lösung durch Wasser als prächtig orangerother Niederschlag gefällt.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_9N_2S_3 \cdot N:N \cdot C_{10}H_7O$.
Procente: N 11.86.
Gef. » » 11.88.

Durch Eliminirung der Aminogruppe erhielt ich aus dem Biazolonaminophenylsulfid das

Phenyldithiobiazolonphenylsulfid,



Zur Darstellung dieses Sulfids wurde die betreffende Aminoverbindung in schwefelsaurer alkoholischer Lösung diazotirt und die Flüssigkeit bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung gekocht. Dabei fiel zunächst ein schwer lösliches, braunes, amorphes Product aus, welches nicht näher untersucht wurde, während aus dem Filtrat

beim Verdünnen mit Wasser ein krystallinischer Körper gewonn wurde. Zur Reinigung wurde der letztere mit Alkohol aufgenomme die Lösung mit Thierkohle gekocht und die nunmehr nahezu farblo Flüssigkeit bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt. A diese Weise konnte die neue Verbindung in glänzenden Blättch isolirt werden; dieselben sind indifferent gegen Säure und Alkali u besitzen die Zusammensetzung des oben genannten Sulfids. Die Au beute war mangelhaft.

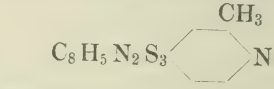
Analyse: Ber. für $C_{14}H_{10}N_2S_3$.

Procente: N 9.27.

Gef. » » 9.44.

Da die Einwirkung der noch weiterhin in ihrem Verhalten gege das Phenyldithiobiazolondisulfid geprüften aromatischen Basen gena wie beim Anilin erfolgt, bezw. die Reactionsproducte in derselbe Weise wie dort isolirt werden konnten, so seien im Folgenden n kurz die Eigenschaften der erhaltenen Verbindungen angeführt.

Phenyldithiobiazolonaminotolylsulfid,



aus Phenyldithiobiazolondisulfid und Orthotoluidin. Das Rohproduc wurde in Aether gelöst und niedrig siedendes Ligroïn bis zur Trübun hinzugefügt; beim Verdunsten des Aethers scheidet sich dann di Verbindung als fast weisse, krystallinische Masse aus. Der Schmelz punkt liegt unscharf bei 128°. Der Körper löst sich leicht in de gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von niedrig siedenden Ligroïn.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{13}N_3S_3$.

Procente: N 12.69.

Gef. » » 13.04.

Paratoluidin und Disulfid wirken selbst bei mehrstündigem Kochen in Alkohol nicht auf einander ein, ebenso wenig konnte eine Reaction zwischen

Dimethylanilin und dem Disulfid beobachtet werden.

Phenyldithiobiazolonäthylaminophenylsulfid,

$$C_8H_5N_2S_3 . C_6H_4 . NHC_2H_5,$$

aus Disulfid und Monoäthylanilin. Krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 165° gefunden wurde; dieselben lösen sich leicht in Aether, Benzol und Chloroform, in Alkohol erst in der Wärme.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{15}N_3S_3$.

Procente: N 12.17.

Gef. » » 12.19.

Versetzt man die salzsaure alkoholische Lösung des vorstehenden Sulfides mit der berechneten Menge Nitrit und verdünnt mit Wasser, so scheidet sich bei guter Kühlung das

Nitrosamin, $C_8H_5N_2S_3 . C_6H_4 . N(NO)C_2H_5$, gleich in krystallinischer Form ab; dasselbe wird durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol in glänzenden, weissen Nadeln gewonnen, die bei 136 bis 138° schmelzen. Das Product giebt die Liebermann'sche Reaction.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{14}N_4S_3O$.

Procente: N 14.97.

Gef. » » 15.01.

Bei einem Theil der vorstehenden Versuche wurde ich von Hrn. Dr. W. Stramer thatkräftigst unterstützt, wofür ich demselben auch an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche.

399. M. Busch: Ueber Benzylidenimid.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 13. August.)

Nachdem sich bei der Spaltung des Phenyldithiobiazolonbenzalsulfims (vergl. die vorige Abhandlung) die Existenz des salzsauren Benzylidenimids ergeben, wurde naturgemäss der Wunsch rege, die Darstellung dieses ersten »Aldimids« behufs näherer Erforschung auf einfacherem Wege zu ermöglichen. Auf der Suche nach einem directen Darstellungsverfahren habe ich u. A. das Studium der Einwirkung von Säuren auf Hydrobenzamid wieder aufgenommen. Bekanntlich wird Hydrobenzamid bei Gegenwart verdünnter Mineralsäuren wieder in seine Componenten, Aldehyd und Ammoniak, zerlegt. Aus einer, vor einer längeren Reihe von Jahren von Ekmann[1]) veröffentlichten Arbeit »Ueber das Verhalten des trockenen Chlorwasserstoffes zu Hydrobenzamid« geht jedoch hervor, dass beim Ueberleiten von trockner, gasförmiger Salzsäure über Hydrobenzamid die Säure begierig absorbirt wird; es entsteht ein zähflüssiges, gelbliches Additionsproduct, welches sich im trockenen Luftstrom nach längerer Zeit unter Gewichtsverlust in eine weisse, amorphe Masse umwandelt, und zwar findet dieser Gewichtsverlust durch Verflüchtigung eines stickstofffreien Antheiles statt, da der Stickstoff des Hydrobenzamids vollständig im Rückstand erhalten geblieben war. Der erwähnte Rückstand zeigt nun nach den Angaben Ekmann's gegen Wasser und Alkohol das Verhalten des Benzylidenimidchlorhydrats; es dürfte deshalb bei dem erwähnten Vorgang wohl eine Spaltung

[1]) Ann. d. Chem. 112, 151.

des salzsauren Hydrobenzamids in der durch die punktirte Linie angedeuteten Weise stattfinden:

$$\begin{matrix} & & \mathrm{HCl} \\ \mathrm{C_6H_5 . CH : N} & & \\ \mathrm{C_6H_5 . CH : N} & > & \mathrm{CH\,C_6H_5}. \\ & & \mathrm{HCl} \end{matrix}$$

Fraglich bleibt dabei nur, welcher Natur der sich verflüchtigende Kohlenwasserstoff ist, da zur Bildung des Benzylidenimids noch 2 Atome Wasserstoff dem Rest $: \mathrm{CH\,C_6H_5}$ entnommen werden mussten. Ich vermuthe allerdings — und die folgenden Versuche lassen diese Annahme als gerechtfertigt erscheinen — dass die fragliche Spaltung durch geringe Mengen Feuchtigkeit ermöglicht und der sich verflüchtigende Antheil Benzaldehyd gewesen ist. Mit der experimentellen Prüfung dieser Frage habe ich mich zunächst nicht weiter befasst, da es mir gelungen ist, das bei der vorliegenden Untersuchung angestrebte Ziel, die Darstellung des salzsauren Benzylidenimids, auf anderem Wege zu erreichen. — Es hat sich nämlich gezeigt, dass sich bei Gegenwart von Alkohol mit Hülfe von Salzsäure eine Spaltung des Hydrobenzamids in der oben angedeuteten Richtung durchführen lässt; es resultirt dabei einerseits das gesuchte Benzylidenimidchlorhydrat und andererseits Benzylidendiäthyläther, indem die Reaction sich im Sinne folgender Gleichung vollzieht:

$$\mathrm{(C_6H_5\,CH : N)_2\,CH\,C_6H_5 + 2\,C_2H_5OH + 2\,HCl}$$
$$= \mathrm{2\,C_6H_5 . CH : NH(HCl) + C_6H_5 . CH(O\,C_2H_5)_2}.$$

Bei Innehaltung der im Folgenden angegebenen Bedingungen verläuft dieser Process ziemlich glatt. —

Hydrobenzamid wird in 8—10 Gewichtstheilen gut getrocknetem Benzol gelöst und die Lösung mit der für 2 Moleküle berechneten Menge möglichst wasserfreiem Alkohol versetzt. Alsdann leitet man über die Flüssigkeit unter stetem Bewegen derselben getrocknete, gasförmige Salzsäure, so lange noch Absorption stattfindet; gleichzeitig sorgt man durch Abkühlen dafür, dass während der Operation die Temperatur von 5° nicht erheblich überschritten wird. Während des Einleitens der Salzsäure trübt sich die Flüssigkeit unter Ausscheiden einer geringen Menge eines weissen Productes, welches fast ausschliesslich aus Salmiak besteht; die Bildung desselben ist auf geringe Spuren von Feuchtigkeit, die nie ganz auszuschliessen sind, zurückzuführen. Der Niederschlag wird möglichst schnell abgesaugt und das Filtrat nun auf dem Wasserbade auf 50—60° erwärmt; dabei scheidet sich das Chlorhydrat des Benzylidenimids in schneeweissen, glänzenden Blättchen ab.

Das so gewonnene Salz erwies sich in allen seinen Eigenschaften als identisch mit dem bei der Spaltung des Phenyldithiobiazolonbenzalsulfims resultirenden Chlorhydrats; es schmilzt wie letzteres bei

181° unter schwachem Blasenwerfen, wird durch Wasser momentan in Benzaldehyd und Salmiak, durch Alkohol in Benzylidendiäthyläther und Salmiak zerlegt entsprechend den Gleichungen:

$$C_6H_5 . CH : NH(HCl) + H_2O = C_6H_5 . CHO + NH_4Cl,$$

$$C_6H_5 . CH : NH(HCl) + 2\,C_2H_5OH = C_6H_5 . CH(OC_2H_5)_2 + NH_4Cl.$$

Destillirt man die von dem Chlorhydrat abfiltrirte Benzollösung auf dem Wasserbad ab, so bleibt ein dickflüssiges Oel zurück, welches zum grössten Theil aus Benzylidendiäthyläther besteht, der von geringen Mengen Benzaldehyd durch fractionirte Destillation getrennt werden konnte.

Das Benzylidenimidchlorhydrat lässt sich aus Eisessig, der natürlich möglichst wasserfrei sein muss, umkrystallisiren und wird so in schönen, flachen Nadeln oder silberglänzenden Blättern gewonnen; in anderen Solventien ist die Substanz entweder unlöslich, oder sie wird — wie z. B. durch Alkohole — im Sinne der vorstehenden Gleichungen zersetzt.

Analyse: Ber. für $C_7H_7N . HCl$.

Procente: H 5.65, C 59.36, N 9.89, Cl 25.09.

Gef. » » 5.61, » 58.87, » 10.21, » 25.37.

Die Molekulargewichtsbestimmung, welche nach der Gefrierpunktsmethode in Eisessig vorgenommen wurde[1]), ergab Werthe, die zwischen 170 und 180 liegen, während sich für die einfache Formel $M = 141.5$ berechnet.

Berücksichtigt man nun, dass infolge einer in grösserem oder geringerem Maasse in der Lösung eintretenden Dissociation des Salzes (abgesehen von dem durch Spuren von Feuchtigkeit bedingten Zerfall) kaum genauere Resultate bei der Bestimmung erwartet werden können, die Werthe aber aus dem angeführten Grunde immer zu niedrig gefunden werden müssen, so kann man dem Versuch mit einiger Sicherheit entnehmen, dass dem Salz nicht die einfache, sondern wahrscheinlich die doppelte Molekulargrösse zukommt. Diese Thatsache steht im Einklang mit der von W. von Miller und J. Plöchl[2]) bei Schiff'schen Basen gemachten Beobachtung, dass diese dem Benzylidenimid so nahe stehenden ungesättigten Aldehydderivate mit einander Additionsproducte bilden, ähnlich der Aldolbildung bei den Aldehyden. Ferner erinnert das Benzylidenimid in dieser Beziehung sehr an die so besonders zur Polymerisation geneigten Thioaldehyde.

Alle Bemühungen, das Benzylidenimid selbst aus dem salzsauren Salz zu gewinnen, waren erfolglos. Versetzt man das Chlorhydrat

[1]) Hr. Prof. Beckmann hatte die grosse Liebenswürdigkeit, die Bestimmung vermittelst seines neuen Apparates mit elektromagnetischer Rührvorrichtung auszuführen.

[2]) Diese Berichte 25, 2025.

mit Alkali (in wässriger oder alkoholischer Lösung), so entweicht momentan Ammoniak, während sich ein dickflüssiges, langsam erstarrendes Oel abscheidet, das sich als Hydrobenzamid erwies. Das Ergebniss war kein anderes, als das salzsaure Salz mit trockenem gasförmigen Ammoniak oder Pyridin behandelt wurde. Man muss darnach annehmen, dass die Base $C_6H_5 . CH : NH$ selbst nicht existenzfähig ist, sondern momentan unter Abspaltung von Ammoniak in Hydrobenzamid übergeht[1]), entsprechend:

$$3\,C_6H_5 . CH : NH = (C_6H_5CH)_3N_2 + NH_3.$$

Das Benzylidenimidchlorhydrat besitzt in mancher Hinsicht (ebenso wie das betr. Salz des Cinnamylidenimids[2])) dieselbe Reactionsfähigkeit wie die Aldehyde; es zeigt sich darin die grosse Aehnlichkeit in dem chemischen Verhalten zwischen der Aldehydgruppe, R . CHO, und der Aldimidgruppe, R . CHNH, eine Analogie, die sich auch bei den Schiff'schen Basen, welche gleichsam als alkylirte Aldimide zu betrachten sind, zu erkennen giebt[3]). So reagirt das in Frage stehende Chlorhydrat mit primären Aminen und Hydrazinen

---

[1]) Ich möchte nicht unterlassen, hier darauf hinzuweisen, dass dieser Reactionsverlauf wohl die Vermuthung wachrufen kann, das in Frage stehende Salz sei ein Doppelsalz von salzsaurem Hydrobenzamid und Salmiak, $[C_{21}H_{18}N_2(HCl)_2 + NH_4Cl]$, welch letzteres dieselbe procentische Zusammensetzung hat und dessen Entstehung anderseits bei der erörterten Spaltung des Hydrobenzamids ja von vornherein nicht undenkbar erscheinen will. Gegen eine derartige Auffassung lassen sich jedoch folgende Gründe geltend machen: 1) Die Bildung des Salzes bei der Spaltung des Biazolonbenzalsulfims, bei welcher die Entstehung des fraglichen Doppelsalzes nicht wohl möglich ist; 2) gelang es nicht, ein derartiges Doppelsalz direct aus salzsaurem Hydrobenzamid und Chlorammonium zu gewinnen; 3) die Analogie mit dem salzsauren Cinnamylidenimid (vergl. die vorige Abhandlung). Bei diesem letzteren, welches sich in jeder Beziehung analog dem Salz des Benzylidenimids verhält, ist aber die Möglichkeit ausgeschlossen, dass es ein Anlagerungsproduct von Salmiak und salzsaurem Hydrocinnamid sei, da letzteres im Gegensatz zum salzsauren Hydrobenzamid durch Wasser nicht zerlegt wird, infolgedessen auch nicht zu erwarten ist, dass ein Doppelsalz mit Salmiak eine Spaltung erfahren würde. Wegen der vorhin erwähnten Eigenschaften des Hydrocinnamids ist es natürlich auch nicht möglich, aus dieser Base mit Hülfe von Säuren das Cinnamylidenimid bezw. dessen Salze zu gewinnen. Der Nachweis der Imidgruppe im Benzylidenimidchlorhydrat, der sich wegen des so ausserordentlich leicht eintretenden Zerfalls der Verbindung scheinbar nicht so einfach erbringen lässt, würde natürlich vollkommene Aufklärung geben. Die Untersuchung, welche durch den Schluss des Semesters unterbrochen wurde, soll zunächst nach dieser Richtung hin fortgesetzt werden.

[2]) Vergl. die vorige Abhandlung.

[3]) W. von Miller und J. Plöchl, diese Berichte 29, 1729.

unter Bildung von Benzylidenverbindungen bezw. Hydrazonen, und zwar vollziehen sich diese Condensationsprocesse nicht minder leicht und glatt wie beim Benzaldehyd.

Benzylidenimidchlorhydrat und Anilin. Uebergiesst man das Salz mit Anilin, so giebt sich durch die sofort erfolgende Erwärmung der Eintritt der Reaction kund. Es entsteht eine glasige, schön braunviolet schillernde Masse, die zur Entfernung des in geringem Ueberschuss angewandten Anilins mit verdünnter Essigsäure behandelt wurde; dabei bleibt ein gelbliches, bald erstarrendes Oel zurück. Das Product löst sich in den gebräuchlichen Solventien leicht und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in schönen, glänzenden Blättchen, die bei 53—54° schmelzen. Bei Gegenwart verdünnter Mineralsäuren wird der Körper in Benzaldehyd und Anilin gespalten, er ist identisch mit Benzylidenanilin:

Analyse: Ber. für $C_6H_5.CH:N.C_6H_5$.

Procente: C 86.18, H 6.08.

Gef.: » » 85.82, » 6.30.

Das Benzylidenanilin bildet sich nach der Gleichung

$$C_6H_5CH:NH(HCl) + C_6H_5.NH_2 = C_6H_5.CH:NC_6H_5 + NH_4Cl.$$

Ganz in demselben Sinne erfolgt die Condensation zwischen

Phenylhydrazin und Benzylidenimidchlorhydrat.

Die beiden Verbindungen reagiren unter starker Wärmeentwicklung mit einander. Das Reactionsproduct wurde kurze Zeit mit Alkohol aufgekocht, dabei blieb Salmiak zurück, während aus der Lösung beim Verdünnen mit Wasser die charakteristischen gelben Nädelchen des Benzylidenphenylhydrazons vom Schmp. 152.5° ausfielen.

Benzylidenimidsulfat.

Dieses Salz wird ähnlich wie das Chlorhydrat gewonnen, und zwar lässt sich die Spaltung des Hydrobenzamids durch Schwefelsäure in Eisessig ausführen. Zu diesem Zweck löst man das Hydrobenzamid in 10—12 Theilen Eisessig, fügt die doppelte molekulare Menge absoluten Alkohols und darauf die entsprechende Quantität concentrirter Schwefelsäure hinzu, welch letztere man mit dem dreifachen Volumen Eisessig verdünnt hat. Bei dieser Operation fällt je nach dem Feuchtigkeitsgehalt des Eisessigs eine grössere oder geringere Menge Ammoniumsulfat aus, welches man entfernt. Beim Abkühlen, schneller auf Zusatz von Aether oder Benzol, beginnt die Ausscheidung von schönen, silberglänzenden Blättchen, die schliesslich die ganze Flüssigkeit breiartig erfüllen. Die Reinheit des so gewonnenen Salzes sowie die Ausbeute hängen sehr von dem Feuchtigkeitsgehalt des Eisessigs ab. Darauf ist es auch zurückzuführen, dass die Analysen stets einen etwas zu hohen Gehalt an Stickstoff und Schwefelsäure

ergaben, indem dem Product stets etwas Ammoniumsulfat beigemengt war; es lässt sich eben bei der Operation der vollkommene Ausschluss von Feuchtigkeit nicht erreichen. Bei zwei Analysen wurden 50 und 51 pCt. Schwefelsäure gefunden, während sich für die Formel $C_6H_5.CH:NH(H_2SO_4)$ 48.27 pCt. berechnen; in Uebereinstimmung damit zeigte auch die Stickstoffbestimmung einen um ca. 1 pCt. zu hohen Gehalt an Stickstoff.

Das Benzylidenimidsulfat gleicht in allen seinen Eigenschaften ganz dem Chlorhydrat. Uebergiesst man das Product mit Wasser, so scheidet sich der Benzaldehyd erst nach einiger Zeit ab, der Zerfall erfolgt also nicht so momentan wie beim salzsauren Salz. Bei längerem Aufbewahren färbt sich das Salz röthlich; es schmilzt bei 144°. — Das Chlorhydrat kann übrigens auch nach derselben Methode wie das Sulfat gewonnen werden, jedoch enthält das hierbei resultirende Product mehr oder weniger Salmiak.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass die Bildung des Sulfats auch erfolgt, wenn der Eisessig die entsprechende Menge Wasser enthält, jedoch weniger glatt, indem gleichzeitig neben der Spaltung des Hydrobenzamids in Benzylidenimidsalz und Aldehyd auch eine solche des Salzes in Aldehyd und schwefelsaures Ammon einhergeht.

---

400. M. Busch und Alfred Stern: Ueber die Einwirkung von Ammoniak und Aminbasen auf Disulfide.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 13. August.)

Die grosse Reactionsfähigkeit der Dithiobiazolondisulfide gegen Ammoniak und Amine[1]) liess es naturgemäss wünschenswerth erscheinen, auch andere Disulfide nach dieser Richtung hin zu untersuchen; war doch nach den mitgetheilten Beobachtungen die Möglichkeit gegeben, auf diesem Wege eine allgemein ausführbare Synthese substituirter Hydrosulfamine zu finden. Wenn sich nun auch das gewünschte Ziel — um dies gleich vorauszuschicken — nicht erreichen liess, so liefern die Versuche doch einen Beitrag zur Kenntniss der Disulfide, und sei es uns deshalb gestattet, das Ergebniss hier kurz mitzutheilen.

Zunächst konnten wir einen wesentlichen Unterschied in dem Verhalten zwischen den aus eigentlichen Mercaptanen und den aus Thiocarbonsäuren entstehenden Disulfiden constatiren. Während erstere, die Alkyldisulfide, überhaupt nicht oder erst bei sehr hoher

[1]) Vergl. die vorletzte Abhandlung.

Temperatur von Ammoniak und Aminbasen angegriffen werden, zeigen letztere, die Acyldisulfide, die gleiche Reactionsfähigkeit wie die Biazolondisulfide. Thatsächlich dürfte auch die Einwirkung der Basen auf die Disulfide der Thio- und Dithiocarbonsäuren wohl analog wie beim Phenyldithiobiazolondisulfid erfolgen, also entsprechend der Gleichung

$$RCOSSCOR + 2\,NH_3 = RCOSNH_2 + RCOSNH_4.$$

Es ist uns jedoch in keinem Falle gelungen, des acylirten Hydrosulfamins habhaft zu werden, da dasselbe im Momente der Entstehung unter Abscheidung von Schwefel zerfällt; man erhält nämlich als Reactionsproducte neben dem Ammoniaksalz der Thiocarbonsäure stets Säureamid und Schwefel. Der Process vollzieht sich also ganz in der von Debus beim Aethyldioxysulfocarbonat beobachteten Weise:

$$RCOSSCOR + 2\,NH_3 = RCOSNH_4 + RCONH_2 + S.$$

Dass in der ersten Phase der Reaction das entsprechende Hydrosulfaminderivat entsteht, darf nach den Erfahrungen beim Phenyldithiobiazolondisulfid wohl angenommen werden. Gleichzeitig geben uns aber die vorstehenden Versuche eine Erklärung an die Hand für die eigenthümliche Thatsache, dass die Bildung der Hydrosulfamine grade bei den Dithiobiazolondisulfiden und nur bei diesen erfolgt. Dieselben nehmen gleichsam eine Mittelstellung zwischen den Alkyl- und den Acyldisulfiden ein: Als Derivate der Sulfocarbazinsäuren stehen sie den Disulfiden der Säureradicale nahe, während sie als Mercaptanabkömmlinge des Biazolons die Eigenschaften der Alkyldisulfide besitzen. So ist ihnen einerseits die Reactionsfähigkeit der Acyldisulfide gegenüber den Aminbasen geblieben, andrerseits kommt aber auch das Wesen der ringförmigen Atomgruppirung zum Ausdruck, vermöge deren der Schwefel so fest gebunden ist, dass einem Zerfall des Hydrosulfamins in Schwefel und Amid vorgebeugt wird.

Experimentelles.

Um sowohl das Disulfid eines Thiophenols wie eines Thioalkohols in dem Verhalten gegen Ammoniak zu prüfen, wurden das Phenyldisulfid und das Benzyldisulfid zur Untersuchung herangezogen. Das Phenyldisulfid, welches nach der Leuckart'schen Methode aus Anilin gewonnen wurde, wird von alkoholischem Ammoniak weder bei gewöhnlicher Temperatur noch beim Kochen angegriffen, auch beim Erhitzen im geschlossenen Rohr konnte bis zu 240° keine Veränderung wahrgenommen werden; als die Temperatur über diese Grenze gesteigert wurde, fand eine vollkommene Zersetzung unter Bildung übelriechender Schmieren statt. Dasselbe Resultat lieferten Versuche, die mit Anilin ausgeführt wurden.

Beim Benzyldisulfid beobachteten wir dieselbe Indifferenz gegen die fraglichen Agentien. Schliesslich konnten wir bei einem Versuch, bei welchem das Disulfid über 250° mit alkoholischem Ammoniak erhitzt worden war, aus dem wenig erquicklichen Reactionsproduct geringe Mengen Stilben isoliren, deren Bildung jedenfalls nach folgender Gleichung stattgefunden haben muss.

$$C_6H_5 . CH_2 . S . S . CH_2 . C_6H_5 = C_6H_5 . CH : CH . C_6H_5 + H_2S + S,$$

Die weiteren Untersuchungen erstreckten sich auf einige Disulfide von Thiocarbonsäuren. Obwohl das Acetyldisulfid leicht zugänglich ist, so erwies sich dasselbe in Folge des leicht eintretenden Zerfalls in Schwefel und Thioessigsäure von vornherein für die in Frage stehenden Versuche als ungeeignet. Es wurde deshalb das weit beständigere Benzoyldisulfid gewählt.

Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Benzoyldisulfid.

Das Disulfid wird beim Uebergiessen mit alkoholischem Ammoniak bereits in der Kälte gelöst; die nach kurzer Zeit beginnende Abscheidung von Schwefel zeigt, dass schon ein Zerfall im Sinne der oben angeführten Gleichung eingetreten ist.

Der Versuch wurde dann weiter in der Weise angestellt, dass wir das Disulfid in Chloroform lösten und gasförmiges Ammoniak in die Lösung einleiteten. Dabei fiel sofort ein Product in glänzenden Schuppen aus; dieselben lösen sich leicht in Wasser, aus der wässrigen Lösung wird durch Mineralsäuren Thiobenzoësäure als dickflüssiges, bald erstarrendes Oel gefällt, ein Zeichen, dass das Ammoniaksalz dieser Säure vorliegt. Das Salz schmilzt bei 118°.

Analyse: Ber. für $C_6H_5COSNH_4$.

Procente: N 9.03.

Gef. » » 8.88.

Die von dem ebengenannten Salz abfiltrirte Chloroformlösung hinterliess beim Verdunsten eine gelbliche Krystallmasse, die sich als ein Gemenge von Schwefel und Benzamid erwies, deren Trennung sich mit Hülfe von Alkohol leicht bewerkstelligen liess.

Benzoyldisulfid und Anilin.

Das Disulfid wurde in Benzol suspendirt, die für 2 Mol. berechnete Menge Anilin hinzugefügt und nun gelinde erwärmt; dabei ging das Disulfid in Lösung, während sich zugleich der Geruch nach Schwefelwasserstoff bemerkbar machte. Beim Erkalten der Flüssigkeit krystallisirte ein weisses, glänzendes Product aus, das sich durch seinen Schmelzpunkt (162°) wie seine übrigen Eigenschaften als Benzanilid kennzeichnete. Beim Eindampfen des Filtrates blieb ein Gemenge von Benzanilid und Schwefel zurück, welches wie bei

dem vorigen Versuche durch Alkohol getrennt wurde. Der Verlauf des Processes gestaltet sich hier demnach in folgender Weise:

$$C_6H_5COSSCOC_6H_5 + 2C_6H_5NH_2 = 2C_6H_5CONHC_6H_5 + H_2S + S.$$

Ganz analog reagirt Benzoyldisulfid z. B. mit β-Naphtylamin: es resultiren Schwefel und Benznaphtalid.

Schliesslich haben wir noch das

Disulfid der Phenylsulfocarbazinsäure, $(C_6H_5NHNHCSS)_2$, dargestellt, da in Anbetracht der Beziehungen desselben zum Phenyldithiobiazolondisulfid es wünschenswerth war, auch dessen Verhalten gegen alkoholisches Ammoniak kennen zu lernen. Das genannte Disulfid gewannen wir, indem wir die Lösung des phenylsulfocarbazinsauren Kaliums mit alkoholischer Jodlösung versetzten; dabei fällt sofort ein gelbes Product aus, welches sich wegen seiner Schwerlöslichkeit nicht aus den gebräuchlichen Solventien umkrystallisiren lässt, obendrein bemerkten wir, dass dasselbe beim Erwärmen einer partiellen Zersetzung unterworfen ist. Da die Analyse des Rohproductes jedoch auf eine dem oben genannten Disulfid entsprechende Zusammensetzung hinwies, so liess sich die Substanz ohne Bedenken für den unten angeführten Versuch verwenden.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{14}N_4S_4$.

Procente N 15.30.

Gef. » » 15.12.

Das vorstehende Disulfid wird von alkoholischem Ammoniak bereits bei gewöhnlicher Temperatur leicht gelöst; die auf Zusatz von Wasser sich stark trübende Flüssigkeit wurde mit Aether ausgeschüttelt. Der ätherische Auszug lieferte beim Verdunsten des Lösungsmittels ein krystallinisches Product, welches beim Behandeln mit siedendem Alkohol zum Theil in Lösung ging, der unlösliche Rückstand war Schwefel. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirte beim Erkalten ein Product aus, das bei 200° schmolz und sich identisch erwies mit Phenylsulfosemicarbazid; es ist also auch in diesem Falle die analoge Spaltung wie beim Benzoyldisulfid erfolgt:

$$(C_6H_5.NH.NH.CSS)_2 + 2NH_3 = C_6H_5.NH.NH.CSNH_2 + S + C_6H_5.NH.NH.CSS.NH_4.$$

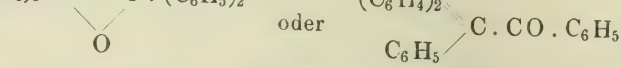
Das Ammoniaksalz der Phenylsulfocarbazinsäure ist in der mit Aether extrahirten wässrigen Lösung enthalten, aus welcher deshalb durch Zusatz von Mineralsäuren die Carbazinsäure gefällt wird.

401. Heinrich Klinger und Carl Lonnes: Ueber Diphenyldiphenylen- und Tetraphenylenpinacolin.

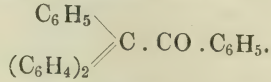
(Eingegangen am 13. August.)

Die Veröffentlichung von Graebe und Stindt[1]) veranlasst uns, über das bei einer ausgedehnten Untersuchung aromatischer Pinacoline Gefundene in Kürze zu berichten. Neben der demnächst zu erwartenden Doctorschrift des Einen von uns soll in den Ann. d. Chem. eine ausführlichere Mittheilung erscheinen.

Im Verlauf von Untersuchungen über die Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf Benzilsäure waren Klinger und Spiecker[2]) zu Körpern gelangt, die nach ihrer Meinung als Pinacoline



aufgefasst werden konnten. Von den bisher bekannten unterschieden sich jedoch diese vermeintlichen Pinacoline nicht nur durch ihr Verhalten bei der Oxydation, sondern auch durch ihre intensiv gelbe Farbe. Man durfte annehmen, diese sei durch die Diphenylengruppe hervorgerufen; liefert doch auch das von Klinger und Spiecker zuerst dargestellte Diphenyldiphenylenäthylen intensiv gelbe Lösungen. Wir haben durch eine nähere Untersuchung dieser Körper nachgewiesen, dass sie nicht Pinacoline sind[3]); wir haben aber zu gleicher Zeit zum Vergleich mit ihnen Diphenyldiphenylen- und Tetraphenylenpinacolin dargestellt. Hierüber soll zunächst berichtet werden.

Diphenyldiphenylenpinacolin, 

Durch Behandeln eines Gemisches von Diphenyl- und Diphenylenketon mit Zinkstaub und Acetylchlorid nach Paal[4]) konnte das gemischte Pinacolin oder ein ihm entsprechendes Pinaconacetat nicht erhalten werden. Die Darstellung gelang aber durch Oxydation des oben erwähnten Diphenyldiphenylenäthylens, das man nach Kaufmann[5]) auch aus Benzophenonchlorid und Fluoren gewinnen kann.

Das Diphenyldiphenylenpinacolin, $C_{26}H_{18}O$, schmilzt bei 172°; aus Aceton erhält man es in farblosen, stark lichtbrechenden Krystallen.

Analyse: Ber. Procente: C 90.17, H 5.22.
Gef. » » 90.17, » 5.25.

Dieses Pinacolin kann auch aus Triphenylmethan, Kalium und Benzoylchlorid dargestellt werden, woraus hervorgeht, dass ihm die

[1]) Ann. d. Chem. 291, 1.
[2]) Vergl. diese Berichte 29, 734.
[3]) Ebenda.
[4]) Diese Berichte 17, 911.
[5]) Diese Berichte 29, 73.

oben gegebene Formel zukommt, dass es ein β-Pinacolin ist. Auf diesem Wege haben es Hanriot und St. Pierre[1]) dargestellt; sie schreiben ihm aber irrthümlicher Weise die Constitutionsformel $C_6H_5 . CO . C_6H_3 : C : (C_6H_5)_2$ zu. Das Pinacolin entsteht aus Triphenylmethankalium unserer Meinung nach folgendermaassen. Aus Kalium und Triphenylmethan bildet sich unter Wasserstoffentwicklung Triphenylmethankalium; aus diesem bei weiterem Erhitzen unter erneuter Entwicklung von Wasserstoff Phenyldiphenylenmethankalium:

$$(C_6H_5)_3CK = H_2 + \begin{matrix}(C_6H_4)_2\\ C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!CK$$

und hieraus mit Benzoylchlorid das Pinacolin:

$$\begin{matrix}(C_6H_4)_2\\ C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!CK + C_6H_5COCl = KCl + \begin{matrix}(C_6H_4)_2\\ C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!C . CO . C_6H_5.$$

Die auf verschiedenen Wegen dargestellten Präparate erwiesen sich nach Messungen, für die wir Hrn. Prof. Busz danken, auch als krystallographisch identisch (monoklin; $a : b : c = 0.7086 : 1 : 1.2513$; $\beta = 59^0\,9'\,40''$).

Beim Erhitzen mit Benzoësäureanhydrid auf 150—160° wird das Pinacolin nicht verändert, ebenso wenig durch Acetylchlorid.

Durch alkoholisches Kali und auch, wie es scheint, durch Phenylhydrazin wird es in Benzoësäure und Phenyldiphenylenmethan gespalten, also ähnlich wie β-Benzpinacolin unter gleichen Umständen.

Sehr eigenthümlich verhält sich das Pinacolin beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure. Hierbei entsteht ein Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{18}$, der in weissen Nadeln krystallisirt und bei 235° schmilzt. Bei der Oxydation geht er in einen bei 168° schmelzenden Körper von der Zusammensetzung $C_{26}H_{18}O_2$ über.

Analyse: Ber. für $C_{26}H_{18}$.
Procente: C 94.53, H 5.47.
Gef. » » 94.56, 94.46, » 5.49, 5.47.

Analyse: Ber für $C_{26}H_{18}O_2$.
Procente: C 86.15, H 4.98.
Gef. » » 86.24, » 5.00.

Die Jodwasserstoffsäure wirkt auf das Pinacolin demnach nur Sauerstoff entziehend; dieselbe Wirkung findet sich beim Tetraphenylenpinacolin wieder. Wir konnten noch nicht entscheiden, ob durch den Austritt von Sauerstoff sich das Molekül verdoppelt oder ob die Reaction vielleicht in folgendem Sinne verläuft:

$$\begin{matrix}(C_6H_4)_2\\ C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!C . CO . C_6H_5 + H_2 = \begin{matrix}(C_6H_4)_2\\ C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!C . \underset{OH}{CH} . C_6H_5$$

$$= (C_6H_4)_2 : C\!-\!\!-\!CH . C_6H_5 + H_2O.$$
$$\qquad\qquad\quad \diagdown\!\diagup$$
$$\qquad\qquad\quad C_6H_4$$

[1]) Bull. soc. chim. [3] 1, 774; vergl. auch diese Berichte 22, Ref. 439, 660.

Hanriot und St. Pierre erhielten bei der Reduction mit Jodwasserstoff denselben bei 234° schmelzenden Kohlenwasserstoff; aber nach ihnen soll er die Zusammensetzung $C_{26}H_{20}$ und die Constitution $C_6H_5 . CH_2 : C_6H_3 : C : (C_6H_5)_2$ besitzen. Auch der von ihnen aus der erhitzten Triphenylmethankaliumverbindung mit Benzylchlorid dargestellte Kohlenwasserstoff vom Schmelzp. 139° ist nicht das, wofür sie ihn halten, $C_{26}H_{22}$, sondern nach unsern Untersuchungen das unsymm. Diphenyldiphenylenäthan

$$C_{26}H_{20} = \begin{matrix} C_6H_4 \\ \cdot \\ C_6H_4 \end{matrix} > C(C_6H_5) . CH_2 . C_6H_5,$$

worüber später berichtet werden soll.

Tetraphenylenpinacolin, $\begin{matrix} (C_6H_4)_2 : C — — C : O \\ \cdot \qquad\quad \cdot \\ C_6H_4 . C_6H_4 \end{matrix}$.

Durch Behandeln einer ätherischen Lösung von Fluorenketon mit Acetylchlorid und Zinkstaub erhält man neben Tetraphenylenäthylen, $(C_6H_4)_2C : C(C_6H_4)_2$, und Tetraphenylenpinacondiacetat, $(C_6H_4)_2C(O . C_2H_3O)C(O . C_2H_3O)C_6H_4)_2$, als Hauptproduct Tetraphenylenpinacolin, $C_{26}H_{16}O$. Aus Benzol krystallisirt es in farblosen, bei 258° (uncorr.) schmelzenden Tafeln. Wir haben es auch bereits seit längerer Zeit neben Fluorenketon bei Oxydation von Tetraphenylenäthylen gewonnen (6 Th. und 2.7 Th.).

Analyse: Ber. für $C_{25}H_{16}O$.

	Procente:	C 90.67,	H 4.67.
Gef.	»	» 90.52, 90.69,	» 4.63, 4.68.

Gräbe und Mantz[1]) haben gleichfalls Tetraphenylenäthylen oxydirt; nach ihnen bildet sich neben Fluorenketon ein bei 250—252° schmelzender Körper, dem sie die Formel $C_{39}H_{26}O_2$ zuzuschreiben geneigt sind. In welcher Beziehung diese Substanz zu der von uns beobachteten steht, ob es sich hier nicht im Grunde um ein und dieselbe handelt, bedarf noch der Aufklärung.

Offenbar die nämliche Verbindung $C_{26}H_{16}O$, die wir aus Diphenylenketon und aus Tetraphenylenäthylen dargestellt haben, bildet sich nach Graebe und Stindt[2]), wenn Tetraphenylenäthylenbromid mit Wasser auf 150° erhitzt wird. Da diesem Dibromid offenbar die Formel $(C_6H_4)_2 : CBrCBr : (C_6H_4)_2$ zukommt, so erscheint die von Graebe und Stindt für das Oxyd aufgestellte Formel

$$\begin{matrix} (C_6H_4)_2 : C — — C : (C_6H_4)_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \end{matrix}$$

sehr einleuchtend. Die folgenden Beobachtungen sprechen aber nach unserer Ansicht dafür, dass diese Substanz nicht ein α-Pinacolin,

[1]) Ann. d. Chem. 290, 244. [2]) Ann. d. Chem. 291, 5.

nicht ein Tetraphenylenäthylenoxyd ist, sondern dass sie in die Reihe der β-Pinacoline gehört. Die Formel

$$(C_6H_4)_2 : \underset{\underset{C_6H_4}{\cdot}}{C} \text{———} \underset{\underset{C_6H_4}{\cdot}}{CO}$$

lässt diese Verbindung als ein Analogon des β-Benzpinacolins und des oben beschriebenen Diphenyldiphenylenpinacolins erscheinen; sie entspricht dem von uns Beobachteten recht gut.

1. Durch alkoholisches Kali wird das Pinacolin nach sehr kurzem Erhitzen in eine Säure $C_{26}H_{18}O_2$ übergeführt, die bei 243° bis 244° schmilzt.

Analyse: Ber. für $C_{26}H_{18}O_2$.

Procente: C 86.17, H 4.98.

Gef. » » 86.07, » 5.02.

Das Aequivalent ergab sich acidimetrisch zu 362.7; berechnet 362.2.

Ganz dem Zerfall des β-Benzpinacolins in Triphenylmethan und Benzoësäure entsprechend:

$$(C_6H_5)_2 : \underset{\underset{C_6H_5}{\cdot}}{C} \overset{H\,HO}{\text{———}} \underset{\underset{C_6H_5}{\cdot}}{CO} \qquad (C_6H_4)_2 : \underset{\underset{C_6H_4}{\cdot}}{C} \overset{H\,HO}{\text{———}} \underset{\underset{C_6H_4}{\cdot}}{CO},$$

nur ist in unserem Falle die Spaltung der Phenylengruppen wegen nicht vollständig.

2. Bis 340° spaltet die Säure nur wenig Kohlensäure ab, geht vielmehr unter Wasserverlust grösstentheils wieder in das Pinacolin über. Eine Kohlensäureabspaltung konnte auch durch alkoholisches Kali bei 200° nicht erreicht werden, wohl aber durch Erhitzen des Silbersalzes auf 230—250°, wodurch wir den Nachweis einer Carboxylgruppe für erbracht halten.

3. In alkalischer Lösung wird die Säure leicht zu einer bei 177—179° unter schwacher Gasentwicklung schmelzenden Oxysäure $C_{26}H_{18}O_3$ oxydirt.

Analyse: Ber. für $C_{26}H_{18}O_3$.

Procente: C 82.53, H 4.78.

Gef. » » 82.76, » 4.89.

Aequivalent berechnet 377; gefunden 376.5.

$$(C_6H_4)_2 : \underset{\underset{C_6H_4-C_6H_4}{\cdot}}{CH} \quad \underset{\cdot}{COOH} + O = (C_6H_4)_2 : \underset{\underset{C_6H_4-C_6H_4}{\cdot}}{C.OH} \quad \underset{\cdot}{COOH}.$$

4. Aus dieser Säure spaltet sich sehr leicht Wasser ab und es entsteht ein Lacton, $C_{26}H_{16}O_2$, das unscharf zwischen 213—219° schmilzt.

Analyse: Ber. für $C_{26}H_{16}O_2$.

Procente C 86.64 H 4.46,

Gef. » » 86.54 » 4.54.

$$(C_6H_4)_2 : \underset{\underset{C_6H_4-C_6H_4}{\cdot}}{C.OH} \quad \underset{\cdot}{COOH} = (C_6H_4)_2 : \underset{\underset{C_6H_4-C_6H_4}{\cdot}}{C}\text{—}O\text{—}\underset{\cdot}{CO} + H_2O.$$

Diese Verhältnisse lassen sich nicht wiedergeben, wenn man wi Graebe und Stindt dem Pinacolin die Formel eines Tetraphenyler äthylenoxyds zuschreibt, ganz zwanglos dagegen, indem man von de β-Form, d. h. der Ketonform des Pinacolins ausgeht.

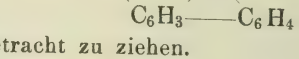
Gegen Jodwasserstoff verhält sich Tetraphenylenpinacolin ähnlic wie Diphenyldiphenylenpinacolin; bei nicht zu heftiger Einwirkun beschränkt sich die Reduction auf Wegnahme von Sauerstoff, wo durch ein mit dem Tetraphenylenäthylen isomerer Kohlenwasserstof $C_{26}H_{16}$, entsteht. Er krystallisirt in weissen Nadeln und schmilz bei 215°.

Analyse: Ber. für $C_{26}H_{16}$.

Procente: C 95.11, H 4.89.

Gef. » » 95.09, » 4.91.

Brom wirkt auf den in siedendem Chlorkohlenstoff gelöste Kohlenwasserstoff nicht ein. Bei der Oxydation liefert er quantitati einen bei 269° schmelzenden Körper $C_{26}H_{16}O_2$, der aus Benzol-Alko hol in farblosen Krystallen anschiesst. Nach dem oben dargelegte ist für diesen Kohlenwasserstoff die Formel



zum mindesten in Betracht zu ziehen.

Tetraphenylenpinacondiacetat,

$(C_6H_4)_2 : C(OCOCH_3) . (OCOCH_3)C : (C_6H_4)_2$,

aus Fluorenketon nach der Paal'schen Methode gewonnen (s. o.) krystallisirt aus Benzol-Alkohol in farblosen, zu Rosetten vereinigte Blättchen, die bei etwa 270° unter Gasentwicklung schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{30}H_{22}O_4$.

Procente: C 80.70, H 4.95.

Gef. » » 80.64, 80.58, » 5.01, 4.99.

Nur mit vieler Mühe gelingt die Trennung vom Pinacolin.

Beim Verseifen mit alkoholischem Kali zerfällt das Acetat in Fluorenketon und Fluorenalkohol; durch Erhitzen mit 70procentiger Schwefelsäure auf ungefähr 100° entsteht aus ihm das Pinacolin.

Graebe und Stindt haben das Acetat aus Tetraphenylenäthylendibromid und essigsaurem Silber in nicht guter Ausbeute erhalten. Nach ihnen schmilzt es bei 230°. Wir fanden, dass der Schmelzpunkt durch die Art des Erhitzens sehr beeinflusst und schon durch geringe Beimengungen stark heruntergedrückt wird.

402. Heinrich Klinger und Carl Lonnes: Ueber Diphenyldiphenylen- und Tetraphenylenäthylen.

(Eingegangen am 13. August.)

Die Lösungen und der Schmelzfluss des in festem Zustande fast farblosen Diphenyldiphenylenäthylens, $(C_6H_4)_2 : C : C : (C_6H_5)_2$, sind, wie vor Kurzem mitgetheilt wurde, intensiv citronengelb gefärbt[1]). Kaufmann[2]), der auf Graebe's Veranlassung den Kohlenwasserstoff zu dem Zwecke darstellte, um festzustellen, ob er gefärbt sei oder nicht, erwähnt diese auffallende Erscheinung nicht. Zwar hat er, einer brieflichen Mittheilung zufolge, die Farbe der Lösungen auch wahrgenommen, sie aber geringen Verunreinigungen zugeschrieben. Dies hat uns veranlasst, uns mit dieser Frage nochmals zu beschäftigen.

Der Kohlenwasserstoff wurde fractionirt oxydirt; der übrig bleibende besass unvermindert die Eigenschaft, sich mit gelber Farbe zu lösen. Wir haben versucht, das Bromid darzustellen, um daraus durch Natrium das Aethylen wieder abzuscheiden; jedoch wirkt das Brom auch substituirend, so dass uns die Darstellung einheitlicher gebromter Abkömmlinge nicht gelungen ist. Wir haben nun durch fractionirte Krystallisation der Pikrate und darauf folgende Abscheidung des Kohlenwasserstoffs eine gewisse Menge davon in drei Theile zerlegt. Ihre Lösungen zeigten colorimetrisch gleich starke Färbung: eine 1proc. Benzollösung besitzt etwa die Färbung einer 0.075proc. Lösung von Kaliumchromat.

Hiernach und nach dem schon früher Mitgetheilten muss man wohl annehmen, dass der Kohlenwasserstoff selbst in reinster Form intensiv gelb gefärbte Lösungen giebt und auch in dieser Beziehung das Mittelglied zwischen dem farblosen Tetraphenyläthylen und dem rothen Tetraphenylenäthylen ist.

Tetraphenylenäthylen.

Diesen Kohlenwasserstoff erhielten wir bei der Reduction von Fluorenketon mit Zinkstaub und Acetylchlorid als Nebenproduct (siehe vorstehende Abhandlung). Der nur durch Umkrystallisiren gereinigte hielt jedoch hartnäckig geringe Mengen von Pinacolin zurück, was sich auch in den analytischen Zahlen ausdrückte.

Analyse: Ber. für $C_{26}H_{16}$.

Procente: C 95.11, H 4.89.

Gef. » » 94.56, 94.79, » 4.99, 4.94.

Wir konnten ihn hiervon sehr leicht durch alkoholisches Kali befreien, wodurch das Pinacolin, wie wir gezeigt haben, in eine Säure

[1]) Diese Berichte 29, 734. [2]) Diese Berichte 29, 73.

übergeführt wird. Das reine Tetraphenylenäthylen lässt sich i Vacuum unzersetzt destilliren; aus Benzol bezw. Benzol-Alkohol erhä man es in prächtig granatrothen Nadeln oder compacten Krystalle vom Schmp. 189—190° (uncorr.).

Analyse: Ber. Procente: C 95.11, H 4.89.
Gef. » » 94.94, » 4.90.

Die Angabe von Graebe und Stindt, dass beim Erhitzen vo Fluoren und Bleioxyd neben Tetraphenylenäthylen Tetraphenylen äthan entsteht, können auch wir bestätigen [1]).

---

403. Heinr. Klinger und Carl Lonnes: Zur Kenntniss de Benzhydroläthers und der Benzpinacoline.

(Eingegangen am 13. August.)

Gelegentlich ihrer schönen grundlegenden Arbeiten über aroma tische Pinacoline erwähnen Thörner und Zincke einen Körpe $C_{26}H_{20}O$, den sie beim Schmelzen von Benzpinacon erhalten haben [2]. Sie erklären ihn für identisch mit dem Linnemann'schen Benz hydroläther, der sich beim Erhitzen von Benzhydrol bildet [3]). Nac Linnemann besitzt er die Formel $C_{26}H_{22}O$ und entsteht nach de Gleichung:

$$2(C_6H_5)_2:CH.OH = (C_6H_5)_2:CH.O.CH:(C_6H_5)_2 + H_2O,$$

während nach Zincke und Thörner seine Bildung aus Benzhydro wie folgt darzustellen ist:

I. $$2(C_6H_5)_2:CH.OH = (C_6H_5)_2CH_2 + (C_6H_5)_2CO + H_2O$$

II. $$(C_6H_5)_2.CH.OH + (C_6H_5)_2CO = C_{26}H_{20}O + H_2O.$$

Sie sind geneigt, ihn als das innere Anhydrid des Benzpinacon zu betrachten: $(C_6H_5)_2:C-C:(C_6H_5)_2$ mit Brücke O, während das α-Benzpina colin dessen Aether sein soll:

$$(C_6H_5)_2:\dot{C}.O.\dot{C}:(C_6H_5)_2$$
$$(C_6H_5)_2:\dot{C}.O.\dot{C}:(C_6H_5)_2$$

Kennzeichnend für den Benzhydroläther bezw. den aus Pinacon erhaltenen Körper ist nach Thörner und Zincke, dass er durch Acetylchlorid leicht und glatt in β-Benzpinacolin übergeführt wird.

Unsere Arbeiten über Diphenyldiphenylen- und Tetraphenylen pinacolin drängten uns dazu, uns auch mit den Benzpinacolinen näher

[1]) Ann. d. Chem. **291**, 2.
[2]) Diese Berichte **11**, 65, 1396.
[3]) Ann. d. Chem. **133**, 6.

bekannt zu machen, und bei dieser Gelegenheit haben wir die Frage nach der Zusammensetzung des Benzhydroläthers von Neuem untersucht.

Wir haben den Benzhydroläther a) durch Erhitzen von Benzhydrol zum Sieden, b) durch Erhitzen von Benzhydrol mit Benzilsäure, c) durch Erhitzen von Benzhydrol mit verdünnter Schwefelsäure auf 180° (Zagumenny) dargestellt. Er schmolz stets bei 109° und entsprach im Uebrigen der Beschreibung Linnemann's und Zagumenny's[1]). Sein Molekulargewicht ergab sich aus der Siedepunktserhöhung einer Acetonlösung zu 362; berechnet für $C_{26}H_{22}O$ 350, für $C_{26}H_{20}O$ 348.

Da von Linnemann nur unscharfe Analysen dieser Verbindung vorliegen, so glaubten wir, vor allem diese Lücke ausfüllen zu müssen.

Analyse: Ber. f. $C_{26}H_{22}O$ Proc.: C 89.14, H 6.28.
Ber. f. $C_{26}H_{20}O$ » » 89.65, » 5.75.
Gef. » » (a) 89.21, (b) 88.98, (c) 88.96, 89.10.
Gef. » H (a) 6.35, (b) 6.28, (c) 6.28, 6.29.

Unsere Analysen, wobei wir den Wasserstoff sehr genau finden, sprechen ganz unzweideutig für die wasserstoffreichere Formel $C_{26}H_{22}O$. Hiermit stimmt überein, dass es uns nicht gelungen ist, den Benzhydroläther durch Erwärmen mit Acetylchlorid in β-Benzpinacolin überzuführen; zum Theil bleibt er unverändert, zum Theil entstehen Verbindungen, die bei der Destillation mit Wasserdampf in Benzhydrol übergehen.

Wir müssen demnach die von Thörner und Zincke aus Benzpinacon erhaltene Substanz als von Benzhydroläther verschieden betrachten.

α-Benzpinacolin, $C_{26}H_{20}O = (C_6H_5)_2C - C(C_6H_5)_2$
O

Das Molekulargewicht fanden wir aus der Siedepunktserhöhung einer Acetonlösung zu 328; berechnet für $C_{26}H_{20}O$: 347. Zu demselben Molekulargewicht führt nach Delacre sowohl die Raoult'sche Methode wie die Dampfdichtebestimmung[2]). Trotzdem schreibt Delacre dem α-Benzpinacolin die doppelte Molekulargrösse zu, weil er bei der Reduction mit Amylalkohol und Natrium daraus einen Körper $C_{52}H_{42}O$ vom Schmp. 208° erhalten hat. Bei Wiederholung dieses Versuchs erhielten auch wir diesen Körper (Schmp. 210°); er ist ganz unzweifelhaft identisch mit Tetraphenyläthan. Er krystallisirt, wie auch Delacre angiebt und wie Tetraphenyläthan zu krystallisiren pflegt, mit Krystallbenzol (gef. 18.44; ber. für $C_{26}H_{22} + C_6H_6$: 18.93 pCt. C_6H_6). Die bei 130° getrocknete Substanz ergab C 93.39, H 6.59 pCt. statt C 93.40, H 6.60 pCt. wie $C_{26}H_{22}$ verlangt. Der von

[1]) Ann. d. Chem. 184, 176. [2]) Diese Berichte 24, 664.

Delacre beschriebene Aether des Benzopinacolinalkohol $C_{52}H_{42}O = (C_6H_5)_2CHC(C_6H_5)_2 . O . C(C_6H_5)_2CH(C_6H_5)_2$, erschei für uns hiernach als ein von Benzpinacolin noch nicht ganz vol ständig getrenntes Tetraphenyläthan und hiermit fällt auch die B gründung der doppelten Molekularformel für das α-Benzpinacolin b auf weiteres hinweg.

β-Benzpinacolin, $(C_6H_5)_3C . CO . C_6H_5$.

Das Molekulargewicht berechnet sich aus der Siedepunktserhöhun einer Acetonlösung zu 334 statt der für $C_{26}H_{20}O$ verlangten 34 α- und β-Benzpinacolin besitzen also dieselbe Molekulargrösse; ihr Verschiedenheit muss demnach, wie man auch bisher annahm, i ihrem chemischen Bau begründet sein. Delacre glaubt aber auc dem β-Benzpinacolin eine symmetrische Constitution zuschreiben z müssen, da er daraus durch Zinkäthyl einen Alkohol $C_{26}H_{22}O$ un aus diesem durch Wasserabspaltung leicht Tetraphenyläthylen erhalte haben will. Wir deuten diesen Versuch folgendermaassen:

$$(C_6H_5)_3C.COC_6H_5 \rightarrow (C_6H_5)_3C.CH(OH)C_6H_5 \rightarrow (C_6H_5)_2C\underset{C_6H_4}{\underset{\diagdown\ \diagup}{-}}CH(C_6H_5$$

Das Endproduct würde also nicht Tetraphenyläthylen, sondern ei diesem isomerer und voraussichtlich sehr ähnlicher Kohlenwasserstof sein. Diese Auslegung, die ihr Seitenstück in einer der vorstehenden Mittheilungen hat, lässt sich auch auf die Entstehung des symmetrischen Tetraphenyläthans aus dem unsymmetrischen β-Benzpinacolin bei Reduction mit Jodwasserstoff anwenden:

$$(C_6H_5)_3CCOC_6H_5 \xrightarrow{+H_2} (C_6H_5)_3CCH(OH)C_6H_5$$

$$\xrightarrow{-H_2O} (C_6H_5)_2C\underset{C_6H_4}{\underset{\diagdown\ \diagup}{-}}CH(C_6H_5) \xrightarrow{+H_2} (C_6H_5)_2CHCH(C_6H_5)_2.$$

Die concentrirte Jodwasserstoffsäure wirkt nicht nur reducirend, sondern auf den zuerst gebildeten Alkohol auch wasserentziehend.

Königsberg i. Pr., Bonn a. Rh., August 1896.

404. H. v. Pechmann: Ueber Diazomethandisulfonsäure.

[2. Mittheilung[1])].

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität zu Tübingen.]

(Eingeg. am 15. August.)

Verhalten beim Erhitzen.

Es ist eine schon früher erwähnte charakteristische Eigenthümlichkeit des diazomethandisulfonsauren Kaliums, beim Erhitzen nach dem Verlust des Krystallwassers stickstoffärmere Verbindungen zu liefern. Eine derselben ist unschwer zu isoliren. Sie entsteht nach der Gleichung:

$$2\,\begin{matrix}N\\ \vdots\\ N\end{matrix}\!\!>C(SO_3K)_2 = N_2 + \begin{matrix}N : C(SO_3K)_2\\ \vdots\\ N : C(SO_3K)_2\end{matrix}$$

und soll als azinmethandisulfonsaures Kalium bezeichnet werden. Diese Reaction entspricht dem von Curtius[2]) beschriebenen Uebergang der Diazobernsteinsäure in die unsymmetrische Azinbernsteinsäure und darf wohl als ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der Auffassung der Diazomethandisulfonsäure gelten.

Azinmethandisulfonsaures Kalium

wird dargestellt, indem man das zerriebene Diazosalz zuerst bei 100° im Wasserstoffstrom entwässert und dann 10—12 Stunden auf 120—130° erhitzt, und zwar, um sonst mögliche Explosionen zu vermeiden, am zweckmässigsten durch Kochen mit Xylol. Das schwach gefärbte, meist noch Diazosalz enthaltende Reactionsproduct geht beim Kochen mit der fünffachen Menge Wasser unter lebhafter Gasentwicklung in Lösung. Beim Erkalten krystallisirt die neue Verbindung in weissen rosetten- oder sägeförmig gruppirten Prismen aus. Ausbeute 50 pCt. des Ausgangsmaterials.

Analyse: Ber. für $C_2N_2(SO_3K)_4$, $2\,H_2O$.

Proc.:	C 4.3,	H 0.7,	N 5.0,	S 23.9,	K 27.9.
Gef. »	» 4.2, 3.6,	» 1.2, 0.9,	» 4.5,	» 23.2,	» 27.7.

Die Krystallwasserbestimmungen:

Ber. Procente:	H_2O	6.4.
Gef. »	»	7.0—7.4.

lieferten etwas zu hohe Zahlen, weil die Verbindung bei höherer Temperatur ausser Wasser auch Stickstoff abgiebt. Ein analysenreines weiteres Abbauproduct ist noch nicht isolirt worden.

Das Verhalten der Verbindung gegen kochende Säuren entspricht der gegebenen Formel; der Schwefel wird als schweflige Säure, der Stickstoff als Hydrazin abgespalten. Charakteristisch verhält sie sich gegen Chlorbaryum, wodurch in mässig verdünnter Lösung ein Niederschlag entsteht, der im Ueberschuss des Fällungs-

[1]) Vergl. diese Berichte 28, 2374. [2]) Journ. f. prakt. Chem. 39, 135.

mittels wieder verschwindet, worauf alsbald glänzende zugespitz Blättchen auskrystallisiren, die sich auch beim Kochen nicht me lösen. Eine bemerkenswerthe Veränderung, welche durch Kalilau hervorgerufen wird, ist bei der Schwierigkeit, grössere Mengen d Verbindung darzustellen, noch nicht studirt worden.

Verhalten gegen Diazobenzol.

Sowohl diazomethandisulfonsaures Kalium als Diazoessigest vereinigen sich mit Kaliumsulfit zu krystallisirenden Additionspr ducten, welche als sulfohydrazimethylendisulfonsaures Ka lium[1]), $(SO_3K)_2CH{<}^{NH}_{NSO_3K}$, und Kaliumsulfohydrazimethyle carbonester[2]), $COOC_2H_5 . C{<}^{NH}_{NSO_3K}$, beschrieben worden sin Die Berechtigung dieser Formeln beruht auf der Annahme, dass d Addition von Sulfit an aliphatische Diazoverbindungen in derselbe Weise wie in der aromatischen Reihe[3]) verläuft, nämlich einfac unter Lösung der doppelten Stickstoffbindung. Einwurfsfrei ware sie vielleicht deshalb nicht, weil unter Sprengung des Diazometha ringes auch Hydrazone entstehen konnten, z. B.

$$COOC_2H_5 . CH{<}^{N}_{N} + SO_3K_2 + H_2O = COOC_2H_5 . C : N . NHSO_3K + KOH$$

Die Wahrnehmung, dass die oben erwähnten Sulfitverbindunge mit Diazobenzol reagiren, führte zu einer Reihe von Beobachtunge welche die bisherigen Formeln bestätigen dürften.

Sulfitverbindung des Diazoessigesters und Diazobenzol.

Diese Verbindungen liefern in essigsaurer Lösung neben Stick stoff und Schwefelsäure das Phenylhydrazon des Glyoxyl säureesters nach der Gleichung:

$$COOC_2H_5 . CH{<}^{NH}_{NSO_3K} + NO . NHC_6H_5[4]) = COOC_2H_5 . CH : N . NHC_6H_5 + N_2 + SO_4HK$$

In alkalischer Lösung geht die Reaction weiter, indem unte Aufnahme eines zweiten Diazobenzolmoleküls Formazylameisen ester entsteht. Wäre die Sulfitverbindung des Diazoessigesters ei Hydrazon, so hätte schon die Aufnahme des ersten Diazobenzol einen Formazylkörper liefern sollen:

$$COOC_2H_5 . CH : N . NHSO_3K + HON : NC_6H_5 = COOC_2H_5 . C{<}^{N . NHSO_3K}_{N : NC_6H_5} + H_2O$$

was nicht der Fall ist.

[1]) v. Pechmann und Manck, diese Berichte 28, 2380.
[2]) Diese Berichte 28, 1847. [3]) Diese Berichte 28, 863.
[4]) Die Nitrosaminformel gestattet die einfachste Formulirung.

Phenylhydrazonglyoxylsäureester

entsteht als gelblicher Niederschlag, wenn in die auf 0° abgekühlte Lösung der Sulfitverbindung schwach saures Diazobenzolacetat einfliesst. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt das Hydrazon in fast farblosen rhombischen Blättchen. Ausbeute quantitativ.

Analyse: Ber. für $C_6H_5NH.N:CH.COOC_2H_5$.
Procente: N 17.04.
Gef. » » 16.84.

Schmp. 130—131°. Löslich in den meisten heissen Lösungsmitteln. Ferrichlorid oder Kaliumdichromat färben die gelbe Lösung in conc. Schwefelsäure rothviolet. Mit alkoholischem Natron verseift, entsteht das bekannte Phenylhydrazon der Glyoxylsäure, das bei 143—145°, also etwas höher als nach den bisherigen Angaben schmilzt.

Formazylameisenester

erhält man als tiefrothe Färbung, wenn die Lösung der Sulfitverbindung in die auf 0° abgekühlte alkalische Lösung von 2 Mol. Diazobenzol gegossen wird. Ausbeute 80 pCt. der Theorie. Krystallisirt aus kochendem Alkohol in den charakteristischen Schuppen vom Schmp. 117°. Beim Verseifen entsteht Formazylameisensäure vom Schmp. 162°.

Sulfitverbindung des diazomethandisulfonsauren Kaliums und Diazobenzol.

In essigsaurer Lösung verläuft die Reaction wie bei dem Diazoessigesterderivat. Unter Elimination des Stickstoffs und der Sulfogruppe als Schwefelsäure entsteht das Phenylhydrazon der Methanaldisulfonsäure:

$$(SO_3K)_2C<\begin{matrix}NH\\ \dot{N}SO_3K\end{matrix} + NO.NHC_6H_5 = (SO_3K)_2C:N.NHC_6H_5 + N_2 + SO_4KH,$$

welches im Kleinen auch aus Methandisulfonsäureester und alkalischem Diazobenzol erhalten wurde.

Es wird dadurch sehr unwahrscheinlich, dass das Sulfitderivat der Diazoverbindung ein Hydrazon ist, denn ein solches hätte eine Formazylverbindung liefern sollen. Eine solche entsteht aber zunächst nicht einmal in alkalischer Lösung; in diesem Falle nehmen wiederum zwei Moleküle Diazobenzol an der Reaction Theil, wobei das primär entstandene Hydrazon, an dessen Hydrazonkohlenstoff kein bewegliches Wasserstoffatom haftet, in einen diazoamidobenzolartigen Körper, diazobenzolphenylhydrazonmethandisulfonsaures Kalium, übergeht:

$$(SO_3K)_2C:N.NHC_6H_5 + HON:NC_6H_5 = (SO_3K)_2C:N.N(C_6H_5).N:NC_6H_5 + H_2O.$$

Die Verbindung entsteht auch durch alkalische Kupplung des Hydrazons mit Diazobenzol. Als Diazoamidoverbindung erleidet sie schon durch verdünnte kalte Säuren Spaltung in Diazobenzol und Hydrazon. Alkoholische Salzsäure lagert sie dagegen in die freie Formazylsulfonsäure um unter Abspaltung einer Sulfogruppe:

$$(SO_3H)_2C:N.N(C_6H_5).N:NC_6H_5 + H_2O$$
$$= SO_3H.C\begin{matrix}=N.NHC_6H_5\\ -N:NC_6H_5\end{matrix} + SO_4H_2.$$

Dass die neue Formazylverbindung nicht das Product einer complicirten Reaction, sondern einer einfachen Umlagerung ist, dürfte daraus hervorgehen, dass die aus dem Hydrazon und Bromdiazobenzol entstehende Monobromdiazoamidoverbindung durch alkoholische Salzsäure in eine Monobromformazylsulfonsäure verwandelt wird.

Für die Richtigkeit der Auffassung der Formazylsulfonsäure spricht ihr Verhalten bei der Reduction mit Zinkstaub und verdünnten Säuren. H. v. Pechmann und P. Runge[1]) haben gezeigt, dass Formazylverbindungen dabei in Hydrazin und Hydrazid gespalten werden. Die Formazylsulfonsäure zeigt ein analoges Verhalten gemäss der Gleichung:

$$SO_3H.C\begin{matrix}=N.NHC_6H_5\\ -N:NC_6H_5\end{matrix} + H_2 + H_2O$$
$$= SO_3H.CO.NH.NHC_6H_5 + NH_2.NHC_6H_5.$$

Jene Sulfonsäure erleidet sofort eine weitere Veränderung, indem sie theils nach der Gleichung:

$$SO_3H.CO.NH.NHC_6H_5 + H_2O = SO_3H_2 + CO_2 + NH_2.NH.C_6H_5$$

zerfällt, theils unter Addition der so entstandenen schwefligen Säure Phenylhydrazonmethandisulfonsäure liefert nach der Gleichung:

$$SO_3H.CO.NH.NHC_6H_5 + SO_3H_2 = (SO_3H)_2C:N.NHC_6H_5 + H_2O.$$

Dieses Verhalten entspricht vollständig der früheren Beobachtung[2]) über die analoge Umwandlung der Methanaldisulfonsäure in Methanoltrisulfonsäure.

Phenylhydrazonmethandisulfonsaures Kalium, $C_6H_5NH.N:C(SO_3K)_2$.

Man versetzt das Sulfitadditionsproduct des diazomethandisulfonsauren Kaliums in der 8fachen Menge Wasser mit überschüssigem ($1^1/_2$ Mol.), möglichst concentrirtem Diazobenzolacetat und lässt über Nacht stehen. Nach Trennung von den ausgeschiedenen anorganischen Salzen wird die entstandene Schwefelsäure mit Baryumacetat genau ausgefällt und bis zur beginnenden Krystallisation eingeengt. Nach dem Erkalten wird filtrirt und das Hydrazon aus dem Filtrat durch

[1]) Diese Berichte 28, 1694. [2]) Diese Berichte 28, 2380.

Alkohol gefällt. Es wird aus heissem Wasser, eventuell unter Zusatz von Alkohol umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_7H_6N_2S_2O_6K_2$.

Procente: C 23.6, H 1.7, N 7.9, K 21.9.

Gef. » » 23.8, » 1.9, » 7.8, » 20.9.

Das Salz, welches übrigens zweckmässiger aus der unten beschriebenen Diazoamidoverbindung durch Spaltung mit verdünnter Salzsäure dargestellt wird, krystallisirt aus heissem Wasser oder verdünntem Alkohol in glänzenden flachen Nadeln. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch Ferrichlorid oder Kaliumchromat violet. Beim Kochen mit Säuren tritt Spaltung ein, es wurden Phenylhydrazin und schweflige Säure nachgewiesen. Salpetrige Säure liefert ein mit Wasserdämpfen flüchtiges, aus Wasser in feinen Nadeln krystallisirendes, schwefelfreies Product vom Schmp. 88—90°. Diazobenzol kuppelt in alkalischer Lösung zu der folgenden Verbindung.

Diazobenzolphenylhydrazonmethandisulfonsaures Kalium,

$$C_6H_5N:N.N(C_6H_5).N:C(SO_3K)_2.$$

Zur Darstellung geht man besser vom sulfohydrazimethandisulfonsauren Kalium aus. 42 g Anilin werden in 200 g Wasser und 100 g rauchender Salzsäure diazotirt und bei — 5° in eine Auflösung von 53 g Aetzkali in 250 g Wasser gegossen. Diese Mischung lässt man in eine Lösung von 80 g der Sulfitverbindung in 500 g Wasser fliessen, worauf unter Aufschäumen die Diazoamidoverbindung als orangegelber Niederschlag ausfällt, der durch Potasche völlig ausgesalzen und alsbald abgesaugt wird. Ausbeute 60 g.

Zur Reinigung rührt man mit der doppelten Menge Wasser an, saugt ab, behandelt das Ungelöste nun mit der 12fachen Menge Wasser und fällt die vereinigten Filtrate mit Alkohol.

Analyse der vacuumtrocknen Substanz: Ber. für $C_{13}H_{10}N_4S_2O_6K_2$.

Procente: C 33.9, H 2.2, N 12.2, S 13.9, K 17.0.

Im Mittel gef. » » 34.0, » 2.3, » 11.8, » 13.5, » 16.3.

Orangegelbe feine Nädelchen, die sich am Licht dunkler färben. Mit gelber Farbe in reinem Wasser leicht löslich, schwerer in alkalihaltigem. Verpuffen im Schmelzröhrchen bei 180°. Concentrirte Schwefelsäure löst mit violetter Farbe. Quecksilbernitrat verursacht einen purpurnen Niederschlag. Alkalische Reductionsmittel färben vorübergehend intensiv roth.

Durch kalte verdünnte Säuren wird die Lösung der Diazoamidoverbindung entfärbt und enthält dann Hydrazon und Diazobenzol. Versetzt man nun mit Kali, so entsteht wieder ein Niederschlag des Diazoamidosalzes, Alkohol fällt dagegen Hydrazon aus (zweckmässige Darstellung desselben). Alkalisches β-Naphtol liefert

die theoretische Menge Azofarbstoff. Beim Kochen mit Säuren entweicht Diazostickstoff.

Analyse: Ber. Procente: N 6.1.
Gef. » » 6.4.

Bemerkenswerth ist das Verhalten der wässrigen neutralen oder alkalisch gemachten Lösung. Schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller in der Wärme, fallen schwefelfreie Nädelchen vom Schmp. 187°, die noch nicht näher untersucht wurden, aus, während in der Lösung zwei Verbindungen enthalten sind, nämlich das vorstehend beschriebene Hydrazon und benzoldiazosulfonsaures Kalium. Zur Trennung dampft man bis zur Krytallisation ein, worauf beim Erkalten die Diazoverbindung auskrystallisirt; aus dem Filtrat fällt Alkohol das Hydrazon.

Das phenylhydrazonmethandisulfonsaure Kalium wurde durch Eigenschaften und Analyse identificirt:

Analyse: Ber. für $C_7H_6N_2S_2O_6K_2$.
Procente: C 23.6, H 1.7, N 7.9, S 18.0, K 21.9.
Gef. » » 23.6, » 1.7, » 8.0, » 18.0, » 21.8.

Das benzoldiazosulfonsaure Kalium besass Eigenschaften und Zusammensetzung dieser Verbindung:

Analyse: Ber. für $C_6H_5N_2SO_3K$.
Procente: C 32.1, H 2.0, N 12.5, S 14.2, K 17.4.
Gef. » » 33.0, » 1.9, » 12.7, » 14.1, » 17.2.

Seine Entstehung ist erklärlich, weil seine Componenten, Diazobenzol und Kaliumsulfit, unter den Zersetzungsproducten der Diazoverbindungen durch Wasser oder Alkalien auftreten.

Alkoholische Salzsäure lagert um zu

Formazylsulfosäure, $SO_3H.C\begin{matrix}N.NHC_6H_5\\ \diagdown\\ N:NC_6H_5\end{matrix}$.

Die Diazoamidoverbindung wird fein zerrieben, in der 10 fachen Menge Alkohol suspendirt und unter Kühlung mit alkoholischer Salzsäure versetzt, bis ein Brei von violetten stark reflectirenden Schuppen entstanden ist. Abgesaugt, auf Thon getrocknet und aus viel kochendem Essigäther umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{12}N_4SO_3$.
Procente: C 51.3, H 3.9, N 18.4, S 10.5.
Gef. » » 50.9, » 4.3, » 18.3, » 10.7.

Violette, blau reflectirende Blättchen, schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. Sintern im Schmelzröhrchen bei 192°. Concentrirte Schwefelsäure löst mit blauer Farbe, welche durch etwas Salpetersäure in Violet umschlägt. Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird der Körper zerstört, wobei schweflige Säure und Phenylhydrazin nachgewiesen wurden. Reductionsmittel entfärben fast augenblicklich; da-

bei entstehen Anilin, Phenylhydrazin (nicht immer nachweisbar) und merkwürdigerweise phenylhydrazonmethandisulfonsaures Kalium, dessen Bildung schon oben erklärt wurde. Zur Identificirung wurde es analysirt:

Analyse: Ber. für $C_7H_6N_2S_2O_6K_2$.
Procente: N 7.9, K 21.9.
Gef » » 7.9, » 22.3.

Formazylsulfonsaures Kalium krystallisirt aus der Lösung der Säure in Kaliumacetat in rothen, cantharidenglänzenden Nadeln, die aus heissem Wasser oder sehr viel kochendem Alkohol umkrystallisirt werden können.

p-Bromdiazobenzolphenylhydrazonmethandisulfonsaures Kalium, $C_6H_4BrN:N.N(C_6H_5)N:C(SO_3K)_2$.

Aus dem Hydrazon und *p*-Bromdiazobenzol in Potasche-alkalischer Lösung. Orangegelbe, relativ schwer lösliche Nädelchen; zeigen das Verhalten des bromfreien Salzes.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_9BrN_4S_2O_6K_2$.
Procente: Br 14.8.
Gef. » » 15.0.

p-Bromformazylsulfonsäure, $SO_3H.C\begin{matrix}N.NHC_6H_5\\ N:NC_6H_4Br\end{matrix}$.

Aus vorstehender Verbindung und alkoholischer Salzsäure. Violette Schuppen aus Essigäther. Sintern bei 196°.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{11}BrN_4SO_3$.
Procente: Br 20.9.
Gef. » » 20.9.

Benzoylhydrazone und Diazobenzol.

Obwohl das verschiedene Verhalten des Diazobenzols einerseits gegen Phenylhydrazone (Bildung von Formazylverbindungen), andrerseits gegen die Sulfitadditionsproducte aliphatischer Diazokörper (wobei zunächst Hydrazone entstehen), darauf hinweist, dass letztere nicht die Constitution von Hydrazonen besitzen können, so war es doch wünschenswerth, auch das Verhalten eines Hydrazons kennen zu lernen, welches nicht vom Phenylhydrazin, sondern einem Hydrazin abstammt, welches durch aliphatischen Kohlenstoff substituirt ist. Zu diesem Zwecke wurden das Benzoylhydrazon des Benzaldehydes[1]), $C_6H_5CONH.N:CHC_6H_5$, und der Brenztraubensäure, $C_6H_5CONH.N:C(CH_3)COOH$, gewählt.

Ersteres wurde unter den Bedingungen eines zweimaligen Versuches von Diazobenzol fast gar nicht angegriffen; letzteres lieferte

[1]) Curtius, Journ. für prakt. Chem. 50, 301.

— es kam dabei *p*-Nitrodiazobenzol zur Anwendung — unter Abspaltung von Brenztraubensäure eine Verbindung von der muthmaasslichen Formel:

$$C_6H_5CONH.NH.N:NC_6H_4NO_2,$$

welche auch aus Benzoylhydrazin entsteht und demnach ein Analogon des von Curtius[1]) entdeckten »Hippurylphenylbuzylens« ist. Da der Körper nicht umkrystallisirbar ist, können zwar keine analytischen Belege dafür erbracht werden, an jener Formel ist aber kaum zu zweifeln, besonders weil beim Erwärmen mit irgend einem Lösungsmittel der Hauptsache nach Spaltung in Benzamid und *p*-Nitrodiazobenzolimid stattfindet:

$$C_6H_5CONH.NH.N:NC_6H_4NO_2 = C_6H_5CONH_2 + \overset{N}{\underset{N}{\vdots}}>NC_6H_4NO_2.$$

Das Benzoylhydrazon der Brenztraubensäure wird demnach zwar durch Diazobenzol wie die Sulfitderivate der aliphatischen Diazoverbindungen gespalten; eine Anologie in der Constitution jener Körper kann aber daraus nicht gefolgert werden, weil der weitere Verlauf der Reaction sich verschieden gestaltet, indem das Diazobenzol im ersteren Falle an das Hydrazin, in dem letzteren dagegen an das Keton tritt.

Benzoylhydrazonbrenztraubensäure,
$C_6H_5CONH.N:C(CH_3)COOH.$

Verdünnte reine Brenztraubensäure wird mit der heissen wässrigen Lösung des äquivalenten Benzoylhydrazins vermischt und das nach dem Erkalten auskrystallisirte Hydrazon aus kochendem Wasser oder verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Farblose Nadeln, die 1 Mol. Wasser enthalten und bei 112° schmelzen; bei 110—115° oder bei längerem Liegen im Vacuum über Schwefelsäure geben sie Wasser ab, worauf der Schmelzpunkt auf 155° steigt.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{10}N_2O_3$, H_2O.
Procente: N 12.5, $1\,H_2O$ 8.0.
Gef. » » 12.4, 12.3, » 7.9.

In Alkalien und Alkalicarbonaten ohne Zersetzung löslich. Bemerkenswerth ist die Leichtigkeit, womit die Brenztraubensäure nicht nur durch Diazobenzol, sondern auch durch Benzaldehyd schon in der Kälte verdrängt wird.

p-Nitrodiazobenzolbenzoylhydrazin

entsteht sowohl aus dem oben beschriebenen Hydrazon als aus Benzoylhydrazin und Nitrodiazobenzol in essigsaurer Lösung. Citronengelber

[1]) Diese Berichte 26, 1268.

Niederschlag, der beim Erhitzen mit Wasser oder Alkohol in Benzamid und das Griess'sche

p-Nitrodiazobenzolimid

zerfällt, welch letzteres analysirt wurde.

Analyse: Ber. für $C_6H_4N_4O_2$.
Procente: C 43.9, H 2.4, N 34.1.
Gef. » » 44.1, » 2.7, » 34.0.

Gelbliche Blättchen aus Ligroïn, Schmp. 71 — 72°, mit Wasserdämpfen flüchtig. Entsteht glatt auch aus Hydrazin und Nitrodiazobenzol in essigsaurer Lösung neben Ammoniak.

Vorstehende Untersuchung, welche durch die Schwierigkeiten, denen wir anfänglich bei der Reindarstellung der beschriebenen schwefelhaltigen Verbindungen begegneten, nicht mühelos war, wurde von Hrn. Dr. Oscar Unger mit unermüdlicher Geduld ausgeführt, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche.

405. W. Autenrieth: Berichtigung.

(Eingegangen am 15. August.)

In No. 11 dieser Berichte habe ich mitgetheilt, dass aus den beiden isomeren β-Chlorcrotonsäureäthylestern mit Phenylhydrazin unter den gleichen Bedingungen auch die gleichen Reactionsproducte entstehen, nämlich Phenylmethylpyrazolon (Schmp. 127°), Bisphenylmethylpyrazolon und eine in rothen Nadeln krystallisirende Substanz vom Schmp. 155°. Diese letztere Substanz hat sich als identisch erwiesen sowohl mit dem von Knorr[1]) aus Diazobenzolchlorid und Phenylmethylpyrazolon erhaltenen 1-Phenyl-3-methylpyrazolon-4-azobenzol, als auch mit dem von demselben Forscher aus Rubazonsäure und Phenylhydrazin gewonnenen Phenylhydrazin-1-phenyl-3-methyl-4-keto-5-pyrazolon; hierdurch war aber natürlich auch der Nachweis der Identität der beiden letzteren Substanzen erbracht. Hr. Prof. Knorr hat die Freundlichkeit gehabt, mir mitzutheilen, dass ich eine hierauf bezügliche Abhandlung von ihm[2]) übersehen habe, in welcher er diesen Nachweis schon gebracht und erwähnt hat, dass die fragliche Substanz vom Schmp. 155° als das Phenylhydrazon des Phenylmethyl-4-ketopyrazolons anzusehen sei.

In der erwähnten Abhandlung habe ich angeführt, dass das Bisphenylmethylpyrazolon auf Grund von mir dargestellter Acidyl-

[1]) L. Knorr, Ann. d. Chem. 238, 137.
[2]) L. Knorr, diese Berichte 21, 1201.

derivate in die Reihe der tautomeren Substanzen zu zählen sei; ich möchte durch diese Bemerkung keineswegs als der Urheber dieser Anschauung gelten, denn ich habe es für ganz selbstverständlich gehalten, dass die von Knorr schon längst für das Phenylmethylpyrazolon (Schmp. 127°) angenommene Tautomerie bezw. Doppeltautomerie[1]) auch auf das Bisphenylmethylpyrazolon Bezug hat. Knorr selbst (l. c.) hat sich zudem schon zu wiederholten Malen in diesem Sinne darüber geäussert.

Unter den von mir dargestellten Acidylderivaten des Bisphenylmethylpyrazolons habe ich auch eine Dibenzoylverbindung beschrieben. Dieselbe stellt nach meinen früheren Angaben (l. c.) eine aus Alkohol in feinen Nadeln krystallisirende Substanz dar, die bei 189—190° schmilzt und von Wasser nicht, von siedendem Alkohol, sowie von Aether aber reichlich gelöst wird. Beim Zusammenstellen meiner Abhandlung ist mir damals entgangen, dass Nef[2]) schon früher ein dibenzoylirtes Bisphenylmethylpyrazolon dargestellt hat. Den Hinweis auf diese Literaturangabe verdanke ich gleichfalls Hrn. Prof. Knorr. Nef beschreibt sein Benzoylderivat als eine in Alkohol unlösliche, aus Eisessig in farblosen, körnigen Krystallen erhältliche Substanz vom Schmp. 203°. Es schien hiernach, als ob die von Nef und mir nach demselben Verfahren dargestellten Derivate verschieden wären und somit zwei isomere Dibenzoyle des »Bispyrazolons« existirten, welche ja bei der Annahme der Tautomerie für das Bisphenylmethylpyrazolon theoretisch möglich sind. Ich habe zwar schon früher bei der Darstellung der beschriebenen Acidylderivate die ursprünglichen Reactionsproducte genau auf Isomere untersucht, aber niemals auch nur eine Spur von solchen nachweisen können. — Zur weiteren Aufklärung habe ich von Neuem eine grössere Menge des Benzoylirungsproductes vom Bisphenylmethylpyrazolon dargestellt und dasselbe öfters aus Alkohol umkrystallisirt; hierbei wurden sehr schön ausgebildete prismatische, stark glänzende Krystalle erhalten, die zwischen 194 und 196° schmolzen. Die Analyse dieser Krystalle lieferte Werthe, die für ein Dibenzoylbisphenylmethylpyrazolon gut stimmen.

Analyse: Ber. für $C_{34}H_{26}N_4O_4$.

Procente: C 73.64, H 4.7, N 10.11.
Gef. » » 73.39, » 5.1, » 10.09.

Eine Löslichkeitsbestimmung in Alkohol hat ergeben, dass 1 Theil der Krystalle von 125 Theilen siedendem und 1050 Theilen kaltem Alkohol gelöst wird. Ein in Alkohol unlöslicher

[1]) L. Knorr, diese Berichte 28, 706 und Derselbe, Verhandl. d. naturforsch. Gesellsch. 1893, S. 114.

[2]) Nef, Ann. d. Chem. 266, 130.

Theil wurde in dem ursprünglichen Benzoylirungsproducte des Bisphenylmethylpyrazolons nicht aufgefunden. In der Mutterlauge der erhaltenen Krystalle wurde durch Ausfällen mit viel Wasser ein Niederschlag erhalten, der beim Umkrystallisiren aus Weingeist Krystalle vom Schmp. 194° lieferte. Es unterliegt somit keinem Zweifel, dass beim Benzoyliren des Bisphenylmethylpyrazolons nur ein Derivat von den angegebenen Eigenschaften entsteht; die von Nef erhaltene Substanz muss mit der von mir beschriebenen identisch sein.

Freiburg i. B. Universitätslaboratorium. (Prof. E. Baumann.)

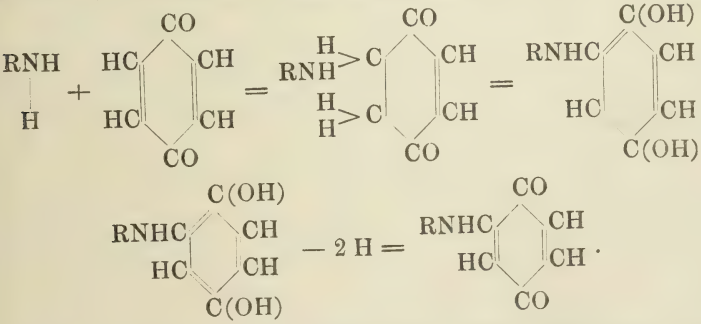
---

406. L. Rügheimer und M. Hankel: Ueber Durochinon und die Einwirkung der Aminbasen auf Chinone.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 15. August.)

Die für die Körperklasse der Chinone ganz besonders charakteristische, zu einem Ersatz von Wasserstoff des Chinonringes durch Aminreste führende Einwirkung der Ammoniakbasen hat der Eine von uns[1]) vor einiger Zeit in der Weise zu erklären versucht, dass zunächt Addition von einem oder zwei Molekülen Amin an das Chinon stattfindet, sodann Uebergang in ein durch den Aminrest substituirtes Hydrochinon, das endlich zu dem entsprechenden Chinon oxydirt wird.

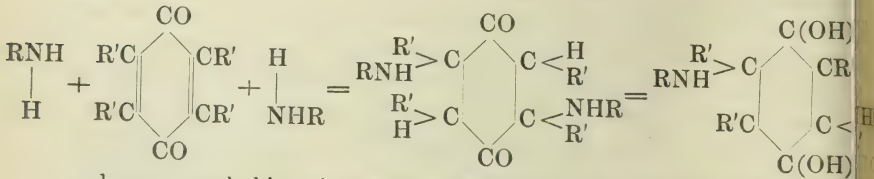


Diese Oxydation wird in zahlreichen Fällen durch einen Theil des ursprünglichen Chinons bewirkt, der in Hydrochinon übergeht. In Betreff der näheren Begründung dieser Auffassung sei auf die citirte Abhandlung verwiesen.

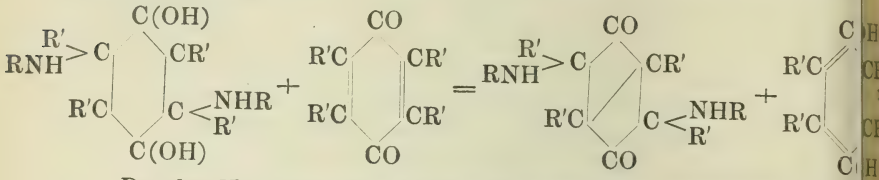
War jene Annahme richtig, dass in erster Linie eine Addition des Amins an das Chinon erfolgt, und wirken Ammoniakbasen auch

[1]) Ann. d. Chem. 287, 54.

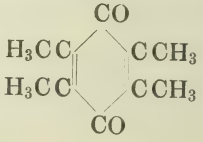
in gleicher Weise auf solche Chinone ein, deren Wasserstoff vollständig durch Alkyle substituirt ist, so war in diesem Falle ein Verlauf wahrscheinlich, wie er durch die nachstehenden Gleichungen veranschaulicht wird:



und wenn auch hier ein weiteres Molekül des ursprünglichen Chinons Oxydation bewirkt:



Da der Nachweis eines solchen Verlaufs für jene Eingangs gegebene Auffassung eine Stütze liefern würde, so haben wir das Studium der Einwirkung des Anilins auf Durolchinon



begonnen.

Das Durolchinon wurde zuerst von Nef[2]) durch Oxydation des Diamidodurols dargestellt. Später wurde es von v. Pechmann[3]) durch Condensation von Acetylpropionyl mit Alkalien und in neuerer Zeit von Faworsky[4]) aus Dichlorpropylmethylketon mit Hülfe von Kaliumcarbonat erhalten.

Wir gingen für die Gewinnung des Durolchinons wie Nef vom Durol aus; indessen haben wir uns bemüht, die Darstellungsweise, welche bei Befolgung seiner Vorschriften für die Herstellung grösserer Mengen des Chinons sehr zeitraubend ist, zweckentsprechend abzuändern.

Zur Gewinnung des Ausgangsmaterials wird durch Pseudocumol (300 g), welches man mit $^1/_5$ seines Gewichts Aluminiumchlorid versetzt hat, unter Erwärmen auf dem kochenden Wasserbade 10 Stunden lang ein sehr kräftiger Strom von trocknem Chlor-

[1]) Vergl. Ann. d. Chem. **287**, 58 und 64.
[2]) Nef, Ann. d. Chem. **237**, 5.
[3]) v. Pechmann, diese Berichte **21**, 1420.
[4]) Faworsky, Journ f. prakt. Chem. N. F. **51**, 538.

methyl geleitet. Das entweichende Gas lässt man durch eine 5 cm hohe Schicht Quecksilber streichen. Das nach dem Versetzen mit Wasser in Aether aufgenommene, mit Salzsäure mehrfach gewaschene und hierauf mit Chlorcalcium getrocknete Product wird der gebrochenen Destillation unterworfen. Der nach dreimaligem Fractioniren bei 180—220° siedende Antheil der Kohlenwasserstoffe (etwa 250 g) kann zur Weiterverarbeitung benutzt werden[1]).

Zur Nitrirung werden je 50 g dieses Products in 600 g rothe rauchende Salpetersäure von mindestens 1.52 spec. Gew. nach und nach eingetragen, wobei nur dann gekühlt wird, wenn die Reaction allzu heftig wird[2]). Die nach dem Eintragen des Kohlenwasserstoffs braun gefärbte Flüssigkeit hellt sich bei mehrstündigem Stehen auf. Sie wird zur Abscheidung des Nitrokörpers in Wasser eingetragen. Für die Erzielung eines guten Productes ist weniger das Einhalten einer sehr niedrigen Temperatur wichtig, als namentlich der Umstand, dass die Säure eine genügende Concentration besitzt[3]). Ausbeute 350 g Nitroproduct aus 250 g Kohlenwasserstoff.

Die Reduction von Dinitrodurol zu Diamidodurol wurde von Nef mit Zinkstaub und Eisessig, von Cain mit alkoholischem Schwefelammonium bewirkt. Sehr bequem konnte sie mit Hülfe von Zinnchlorür in Gegenwart von Alkohol herbeigeführt werden.

Das Nitroproduct kann für den vorliegenden Zweck ohne weitere Reinigung benutzt werden.

Man löst 450 g krystallisirtes Zinnchlorür in 500 ccm concentrirter Salzsäure vom spec. Gew. 1.19 auf, fügt 200 ccm Alkohol hinzu und trägt 50 g des Nitrokörpers ein. Die Reaction geht unter spontaner Erwärmung vor sich und ist im Verlauf einer Stunde ziemlich vollendet. Um allerdings auch die letzten obenauf schwimmenden Antheile zu reduciren, bedarf es längeren Erwärmens auf dem Wasserbade. Man erhält das Reductionsproduct in Form eines schweren, zu Boden sinkenden Zinndoppelsalzes. Nachdem sich dasselbe nach dem Erkalten der dunkelrothbraunen Lösung vollständig abgesetzt hat, trennt man die Mutterlauge ab, die nur wenig enthält und vernachlässigt werden kann. Das Zinndoppelsalz liefert beim Zersetzen mit überschüssiger Natronlauge eine gelbliche oder grünliche Ausscheidung. Man schüttelt wiederholt mit Aether durch und entzieht dem abgetrennten Aether die Base alsbald wieder durch Ausschütteln mit Salzsäure. Die so erhaltenen salzsauren Lösungen der Base werden, nachdem sie durch Erwärmen vom aufgenommenen

---

[1]) Vergl. O. Jacobsen, diese Berichte **14**, 2629.

[2]) Vergl. Jannasch und Fittig, Zeitschr. f. Chem. 1870, 161; Nef, Ann. d. Chem. **237**, 3.

[3]) S. Cain, diese Berichte 28, 967.

Aether befreit und event. durch Filtration geklärt sind, durch Eisenchlorid bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt.

Es setzt sich allmählich ein hellbrauner Niederschlag ab, den man nach einiger Zeit sammelt und an der Luft trocknen lässt. Aether entzieht demselben das Durolchinon und hinterlässt es nach dem Verdunsten in reinem Zustand. Ausbeute etwa 30 g Durochinon aus 300 g Pseudocumol. Durch Ausschütteln der eisenchloridhaltigen Lösungen mit Aether kann noch eine kleine Menge unreineren Materials gewonnen werden.

Anilin wirkt erst bei höherer Temperatur auf Durolchinon ein. Erhitzt man dasselbe mit überschüssigem Anilin im Rohr 6 Stunden auf 220°, so findet man nach dem Erkalten eine dunkelbraune, mit bräunlich gefärbten Nadeln durchsetzte Flüssigkeit. Das krystallinische Product lässt sich wegen seiner grossen Schwerlöslichkeit leicht abtrennen. Man hat nur nöthig, mit Aether zu versetzen, zu filtriren und die rückständigen Krystalle mit etwas Aether abzuwaschen. Eigenschaften und Analyse zeigten, dass in dem Körper Durolhydrochinon vorliegt, dessen schwach bräunliche Färbung offenbar durch die Anwesenheit geringer Mengen Chinon veranlasst ist. Der Körper wurde ohne weitere Reinigung analysirt.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{14}O_2$.

Procente: C 72.29, H 8.43.

Gef. » » 72.35, » 8.59.

Während es demnach sehr leicht ist, den einen der bei der Einwirkung von Anilin auf Durolchinon entstehenden Körper zu gewinnen, hat es uns nicht gelingen wollen, ein stickstoffhaltiges Product mit den Kriterien der Reinheit zu isoliren. Wir wollen auf die vielen zu diesem Zwecke angestellten Versuche, bei denen wir einerseits die angewandten Mengenverhältnisse zwischen Base und Chinon variirten, andererseits mit und ohne Lösungsmittel (als Lösungsmittel wurde Alkohol oder Benzol angewandt) arbeiteten, hier nicht näher eingehen; wir erhielten immer stickstoffhaltige Producte, die wenig Neigung zur Krystallisation zeigten und deren Natur der Isolirung eines einheitlichen Körpers unüberwindliche Schwierigkeiten in den Weg stellte.

Trotzdem machen es unsere Versuche wahrscheinlich, dass die ersten Phasen der Einwirkung von Anilin auf Durochinon in der durch die obigen Gleichungen gegebenen Weise statthaben. Wir haben bei 6stündigem Erhitzen von 2 g Chinon mit überschüssigem Anilin auf 220° 0.9—0.95 g Durohydrochinon erhalten, das sich wegen seiner Schwerlöslichkeit in Aether so gut wie vollständig aus der Reactionsmasse abtrennen lässt. Trotz Anwendung eines grossen Ueberschusses an Anilin (20 g Anilin auf 2 g Chinon), trotz mannigfach vorgenommener Aenderungen in der Höhe der Temperatur

und der Zeit des Erhitzens konnte eine grössere Ausbeute an Durohydrochinon nicht erzielt werden. Diese Thatsache, dass bei der Einwirkung von Anilin auf Durochinon gerade die Hälfte des Chinons und nicht mehr in Hydrochinon übergeführt werden kann, bleibt gänzlich unverständlich, wenn man annimmt, dass das Anilin direct reducirend auf das Chinon einwirkt.

Da wir im Laufe unserer Untersuchungen mehrfach in die Lage versetzt wurden, das Durohydrochinon mit Sicherheit nachzuweisen, so haben wir die bei den obigen Versuchen erhaltene Menge des noch wenig untersuchten Körpers benutzt, um ihn durch einige Ester zu charakterisiren, zumal wir den Schmelzpunkt stets sehr unscharf fanden und derselbe daher für obigen Zweck ungeeignet ist. Nef giebt denselben zu 210°, von Pechmann zu 220° an. Das, wie oben erwähnt, noch bräunlich gefärbte Durohydrochinon, dessen Analyse gegeben ist, schmolz um 200°. Durch Umkrystallisiren aus heissem Benzol schwand die Färbung mehr und mehr und der Schmelzpunkt stieg auf 210—224°.

Der Diacetat des Durohydrochinons, $C_6(CH_3)_4(OCOCH_3)_2$, entsteht, wenn man diesen Körper längere Zeit mit Essigsäureanhydrid unter Rückfluss erhitzt. Es krystallisirt beim Erkalten zum grossen Theil in Form farbloser, feiner Nadeln aus. Der Körper wird nach Entfernung des Anhydrids durch Destillation aus dem Oelbade durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt. Schmelzpunkt 202—203°.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{18}O_4$.

Procente: C 67.20, H 7.20.

Gef. » » 66.99, » 7.67.

Das Dipropionat des Durohydrochinons,

$C_6(CH_3)_4(OCOC_2H_5)_2$,

wurde ebenso durch Erhitzen von Durohydrochinon mit Propionsäureanhydrid bereitet. Nach der Reinigung durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zuhülfenahme von Thierkohle schmolz dasselbe bei 138.5—139.5°.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{22}O_4$.

Procente: C 69.07, H 7.91.

Gef. » » 68.87, » 8.15.

407. L. Rügheimer und M. Hankel: Ueber Didurochino

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 15. August.)

Gelegentlich unserer Untersuchungen über die Einwirkung v Anilin auf Durochinon (s. die vorhergehende Abhandlung) machte wir die Beobachtung, dass, während jene Körper erst bei höher Temperatur auf einander einwirken, bereits bei gewöhnlicher Temp ratur eine Veränderung des Chinons statthat, wenn man die alkoh lische Lösung jener Körper mit einer kleinen Menge Alkali versetz Wie die nähere Untersuchung des Productes ergab, das in reine Zustand bei 202—203° schmolz, hatte an seiner Bildung das Anili keinen Antheil. Es entstand auch bei der Einwirkung alkoholische Alkalis auf das Chinon allein. Der Analyse zufolge hatte es d Zusammensetzung des Durochinons, und die Molekulargewichtsbestim mung zeigte, dass es durch Zusammentritt zweier Moleküle jene Körpers entstanden war.

Wie wir sodann fanden, hat den Körper bereits v. Pechman bei Gelegenheit seiner schönen Untersuchungen über die Condensatio der α-Diketone durch Alkalien in Händen gehabt, ihn jedoch nich eingehender untersucht. Er schreibt in einer Anmerkung[1]) zu einer Aufsatz über die Homologen des Diacetyls:

»Zwar erhält man durch Einwirkung von verdünntem Alkali ode Cyankalium auf eine mit Wasser verdünnte alkoholische Lösung de Diketons (Acetylpropionyl) einen in orangegelben Blättern krystalli sirenden Körper vom Schmp. 205°. Derselbe ist . . . . ein Deriva des Durochinons. Dies folgt sowohl daraus, dass er aus Durochinon durch Erwärmen mit verdünntem alkoholischen Natron entsteht, al aus der Möglichkeit, ihn durch Reductionsmittel in Hydrodurochinon und daraus durch Oxydation wieder in Durochinon überzuführen. E scheint demnach ein zwischen Chinon und Hydrochinon stehende Reductionsproduct des ersteren zu sein, ist jedoch verschieden von Chinhydron des Durols, welches man durch Erwärmen einer alkoho lischen Lösung von Chinon und Hydrochinon in Form brauner Nadeln erhalten kann.«

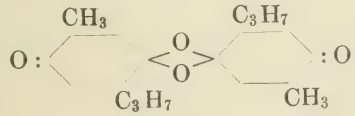
Nachdem festgestellt war, dass in dem Körper ein Polymeres des Durochinons vorlag, erschien uns eine eingehendere Untersuchung angezeigt. Das Durochinon ist nicht das einzige Chinon, an welchem die Fähigkeit beobachtet wurde, in ein polymeres Product übergehen zu können. Das Thymochinon wird nach den Untersuchungen

[1]) v. Pechmann, diese Berichte 22, 2115.

C. Liebermann's[1]) unter dem Einfluss des Lichtes polymerisirt und Aehnliches haben Breuer und Zincke[2]) beim β-Phenylnaphtochinon beobachtet. Das Polymere des Thymochinons ist von Liebermann und Ilinski[3]) einer eingehenden Untersuchung unterworfen worden, und vor etwa 2½ Jahren ist eine Arbeit von Lagodzinski und Mateescu[4]) über den gleichen Gegenstand erschienen, aus welcher hervorgeht, dass das Polythymochinon ganz so wie das Polymere des Durochinons durch Zusammentritt von zwei Molekülen Chinon entstanden ist. Das Dithymochinon wird bei der Reduction in Thymohydrochinon übergeführt und liefert bei der Destillation Thymochinon (1,3). Ganz ebenso beobachteten wir, dass das Didurochinon beim Behandeln mit Zinkstaub und Eisessig in Durohydrochinon übergeht und bei der Destillation unter Bildung von Durochinon zerfällt. Liebermann und Ilinski ziehen aus dem Verhalten des Polythymochinons und verschiedener Derivate desselben bei der Reduction den Schluss, dass die Verkettung der Chinonmoleküle bei der Polymerisation durch den Sauerstoff bewirkt werde, entsprechend der Formel

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_3H_7 \end{matrix}\!>\!C_6H_2\!<\!\begin{matrix} O\,.\,O \\ O\,.\,O \end{matrix}\!>\!C_6H_2\!<\!\begin{matrix} CH_3 \\ C_3H_7 \end{matrix}.$$

Lagodzinski und Mateescu (a. a. O.) geben auf Grund einer Untersuchung der Nebenproducte, welche bei der Darstellung des Dithymophenylhydrazons erhalten werden, der Formel



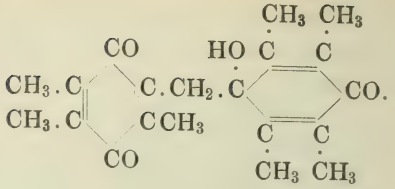
den Vorzug.

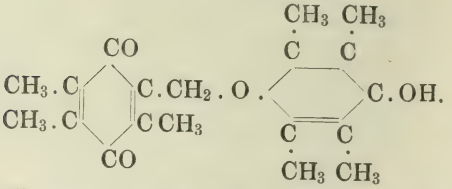
Wir zogen in erster Linie aus denselben Gründen für das Didurochinon eine analoge Formel in Betracht. Indessen ergab dessen weitere Untersuchung das unerwartete Resultat, dass in demselben eine Hydroxylgruppe vorhanden ist. Wir konnten sowohl durch Einwirkung von Alkali und Jodalkylen bei 100° Alkylderivate, als auch durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid ein Acetyl- und nach der Schotten-Baumann'schen Methode ein Benzoylderivat darstellen.

Für einen solchen eine Hydroxylgruppe enthaltenden, aus zwei Molekülen Durochinon entstehenden Körper können bei der vollständig symmetrischen Structur des Durochinons nur zwei Formeln in Frage kommen.

---

[1]) C. Liebermann, diese Berichte 10, 613, 2177.
[2]) Breuer und Zincke, diese Berichte 11, 1405.
[3]) Liebermann und Ilinski, diese Berichte 18, 3193.
[4]) Lagodzinski und Mateescu, diese Berichte 27, 958.

I. 

II. 

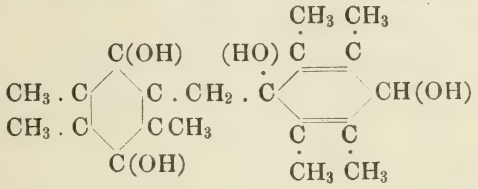
Gegen beide Formeln machen sich nach den vorliegenden Erfahrungen in Anbetracht jener oben erwähnten Uebergänge des Didurochinons in Durohydrochinon und Durochinon Bedenken geltend, und wir fassten die Möglichkeit ins Auge, dass zwar im Didurochinon die beiden Chinonmoleküle in einer Weise verknüpft sind, wie es Liebermann und Ilinski, resp. Lagodzinski und Mateescu beim Dithymochinon annehmen, dass aber bei der Bildung jener Alkyl- und Acylderivate eine molekulare Umlagerung stattfindet. Indessen konnte eine solche weder beim Erhitzen des Didurochinons mit Alkohol und wenig Salzsäure, noch beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 100° nachgewiesen werden. Gegen jene Annahme einer Umlagerung spricht auch, dass das oben erwähnte Benzoylderivat des Didurochinons nach der Schotten-Baumann'schen Methode bei gewöhnlicher Temperatur aus demselben dargestellt werden konnte, ferner, dass das Acetylderivat beim Verseifen Didurochinon zurückliefert. Weiter konnten wir feststellen, dass das Aethylderivat des Didurochinons, ebenso wie dieses selbst, durch Zinkstaub und Eisessig unter Spaltung und Bildung von Durohydrochinon reducirt wird. Es kann daher keinem Zweifel unterliegen, dass in dem Didurochinon eine Hydroxylgruppe vorhanden ist.

Nach der ersten der oben aufgestellten Formeln liegt in der Bildung des Didurochinons aus zwei Molekülen Durochinon die erste Phase einer Ketocondensation vor, nach der zweiten, von vornherein weniger wahrscheinlichen, geht unter Wanderung eines Wasserstoffatoms eines der beiden Durochinonmoleküle in die Hydrochinonform über, so dass das zweite Molekül Chinon ätherartig an jenes gebunden wird.

Um eine Entscheidung zwischen beiden Formeln herbeizuführen, suchten wir nach einem Mittel, welches gestattet, das Dichinon ohne Spaltung zu reduciren. Nach beiden Formeln enthält der Körper einen Chinonrest, in welchem die für die Chinone charakteristischen CO-Gruppen intakt sind. Derselbe wird bei der Reduction unter Uebergang in die Hydrochinonform zwei Wasserstoff-

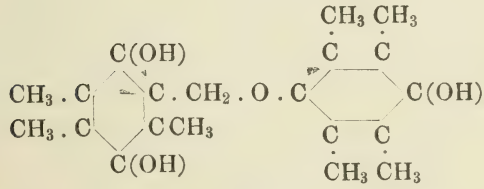
atome aufnehmen. Aber nach Formel I enthält das Didurochinon ausserdem noch eine Carbonylgruppe, die unter Addition von weiteren zwei Wasserstoffatomen noch eine Hydroxylgruppe mehr liefern kann. Es waren daher je nach der Constitution die Reductionsproducte

Ia.



und

IIa.



zu erwarten.

Die von H. Wislicenus[1]) kürzlich veröffentlichte Methode der Reduction mit Hülfe von Aluminiumamalgam führte zu dem gewünschten Ziele. Die alkoholische Lösung des Dichinons wird durch dieses Reagens sehr rasch entfärbt; das durch Wasser abgeschiedene Reductionsproduct oxydirt sich an der Luft sehr schnell wieder unter Gelbfärbung und Rückbildung von Didurochinon.

Wurde das Reductionsproduct unter möglichst sorgfältigem Abschluss der Luft durch Kohlensäure vom Lösungsmittel befreit und mit Essigsäureanhydrid unter Rückfluss gekocht, hierauf das überschüssige Anhydrid durch Abdampfen auf dem Wasserbade und öfteres Eindunsten mit absolutem Alkohol entfernt, so hinterblieb ein Körper, der in reinem Zustande bei 153° schmolz und dessen Analyse zur Formel eines monoacetylirten, zweifach hydrirten Didurochinons, $C_{20}H_{25}O_4 . CO CH_3$, führte.

Es entsteht nun die Frage: Nimmt das Didurochinon bei der Reduction mit Aluminiumamalgam überhaupt nur zwei Wasserstoffatome auf oder nimmt es mehr auf, verliert jedoch den noch weiter addirten Wasserstoff bei der Verarbeitung des Productes in der oben gegebenen Weise unter dem oxydirenden Einfluss der Luft? Es lässt sich zeigen, dass das letztere der Fall ist. Behandelt man nämlich das wie oben erhaltene Reductionsproduct anstatt mit Essigsäureanhydrid allein mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von wasserfreiem Natriumacetat, so lässt sich ein von jenem bei 153° schmelzenden verschiedener Körper vom Schmp. 235—238° gewinnen, und dieser Körper bildet sich nicht, wenn jenes monoacetylirte Dihydrodidurochinon mit

[1]) H. Wislicenus, diese Berichte 28, 1323.

Essigsäureanhydrid und Natriumacetat behandelt wird. Damit ist aber die oben aufgestellte Formel II für das Didurochinon ausgeschlossen und es muss ihm Formel I zugesprochen werden.

Das Reductionsproduct des Didurochinons wird an der Luft sehr rasch wieder in den nichthydrirten Körper zurückverwandelt, während das monoacetylirte Dihydrodidurochinon beständig ist. Man wird daher annehmen dürfen, dass die Acetylgruppe eines der Wasserstoffatome ersetzt hat, die bei der Reduction eingetreten sind. Vermuthlich kommt ihm die Formel

$C_6(CH_3)_3O_2 . CH_2 . C(OH) : [C(CH_3) : C(CH_3)]_2 : CHOCOCH_3$

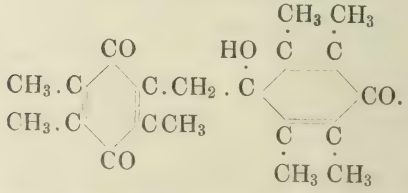
zu, welche der Annahme entspricht, dass bei seiner Bildung aus dem in erster Linie entstehenden Reductionsproduct (Formel Ia) nach Eintritt des Acetyls eine Oxydation des Hydrochinonrestes in einen Chinonrest stattgefunden hat. Die gelbe Färbung, die dem Körper eigenthümlich ist, wird durch das Vorhandensein dieses Restes erklärlich. Der bei 235—238° schmelzende Körper ist dagegen vollständig farblos. Es liegt in demselben vermuthlich das tetraacetylirte Tetrahydrodidurochinon vor. Leider konnte wegen Mangels an Material diese Vermuthung nicht durch die Analyse bestätigt werden.

Nach dem Obigen liegt in der Bildung des Didurochinons aus Durochinon die erste Phase einer Ketocondensation vor; die zweite Phase, d. h. eine Wasserabspaltung unter Austritt des Hydroxyls mit einem Wasserstoffatom der benachbarten CH_2-Gruppe herbeizuführen, ist uns nicht gelungen. Bei der Destillation wird das Didurochinon, wie bereits oben erwähnt, unter Bildung von Durochinon gespalten; ebensowenig konnte eine Wasserentziehung durch Behandeln mit conc. Schwefelsäure bewirkt werden.

Ob die bekannten Polychinone eine dem Didurochinon analoge Constitution besitzen, muss trotz der unzweifelhaft vorhandenen Aehnlichkeit im Verhalten vorläufig dahingestellt bleiben, denn nach Liebermann[1]) wirkt Essigsäureanhydrid auf Dithymochinon selbst bei 180° nicht ein.

Experimenteller Theil.

Didurochinon,



Durochinon wird in alkoholischer Lösung durch Alkalien in Didurochinon übergeführt. Wir bewirkten die Umwandlung durch eine

[1]) Liebermann, diese Berichte 10, 2179.

5—10 proc. alkoholische Kalilösung. Das mit solcher übergossene Chinon geht nach und nach in Lösung und wird allmählich polymerisirt. Man lässt 12 Stunden stehen. Hat man grössere Mengen Alkali angewandt, so ist man genöthigt, das Product aus der dunkelvioletten Lösung durch Eintragen in Salzsäure abzuscheiden. Verwendet man jedoch nur etwa die 20fache Gewichtsmenge jener Kalilösung zur Umwandlung des Chinons, so krystallisirt während des Stehens ein Theil des Dichinons aus. Dieser Antheil ist nach dem Abwaschen mit etwas Alkohol sofort rein. Erwärmt man mit alkoholischem Kali, so geht die Umwandlung zwar rascher vor sich, indessen ist auch das Product unreiner. Zur Reinigung durch Krystallisation eignen sich als Lösungsmittel Alkohol und Benzol. Der Körper krystallisirt aus diesen Mitteln, in denen er in der Kälte ziemlich schwer löslich ist, in Form gelber Nädelchen.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{24}O_4$.

Procente: C 73.17, H 7.32.

Gef. » » 72.75, 72.83, » 7.42, 7.30.

Molekulargewichtsbestimmung. Siedemethode. Beckmann'scher Apparat. Lösungsmittel 18.78 g Benzol.

Angew. Substanz g	Gef. Erhöhung des Siedepunktes	Gefundenes Molekulargewicht
0.1031	0.044°	324
0.1887	0.093°	281
0.2626	0.119°	306
0.3845	0.164°	325
0.4981	0.204°	338

Ber. Molekulargewicht 328.

Das Didurochinon schmilzt bei 202—203°. In kaltem Alkohol schwer löslich, löst es sich leicht in alkoholischem Kali mit violetter Farbe. Giesst man eine solche Lösung in Wasser, so scheidet sich der Körper in Form eines dunkel schmutziggrün gefärbten Niederschlages ab, nimmt aber beim Trocknen die gelbe Farbe wieder an. Frisch aus den alkalischen Lösungen gefällt, lösen sich kleine Antheile des Körpers auch in wässriger, nicht zu verdünnter Natronlauge; nach dem Trocknen ist er in wässrigem Alkali unlöslich.

Didurochinon wird bei zweistündigem Erhitzen mit durch Salzsäure angesäuertem Alkohol auf 100° nicht, durch ebenso langes Erhitzen mit alkoholischem Kali nur wenig unter Braunfärbung verändert.

In reiner Schwefelsäure löst sich Didurochinon unter Braunfärbung. Trägt man nach 22stündigem Stehen in Wasser ein, so scheidet sich der Körper in wenig verändertem Zustande wieder ab. Beim Erhitzen mit der Säure auf 100° wird er tiefergehend zersetzt. Beim Erwärmen mit reiner Schwefelsäure, die mit ihrem halben Ge-

wicht Eisessig verdünnt ist, auf 100° scheinen sich kleine Mengen Acetyldidurochinon zu bilden. Eine Wasserabspaltung, die wir durch diese Versuche zu erzielen hofften, konnte nicht bewirkt werden.

Unterwirft man Didurochinon der raschen Destillation, so bleibt etwas verkohlte Masse zurück, und man erhält ein gelbes Destillat, das zu Nadeln erstarrt und sich als regenerirtes Durochinon erweist.

Aethyldidurochinon, $C_{20}H_{23}O_3 . OC_2H_5$.

Die alkalisch-alkoholische Lösung des Didurochinons wird mit Jodäthyl in grossem Ueberschuss 2 Stunden auf 100° erhitzt. Aus der nunmehr sauer reagirenden Lösung scheidet Wasser das überschüssig gebliebene Jodäthyl ab, das das Reactionsproduct neben dem gebildeten Jod aufnimmt. Man trennt diese Lösung ab und verdampft auf dem Wasserbade. Durch Umkrystallisiren des Rückstandes aus Alkohol erhält man gelbe Nadeln vom Schmp. 128—130°.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{28}O_4$.

Procente: C 74.16, H 7.87.
Gef. » » 74.31, 74.46, 73.89, » 8.01, 8.25, 8.00.

Molekulargewichtsbestimmung. Siedemethode. Beckmann'scher Apparat. Lösungsmittel 18.10 g Benzol.

Angew. Substanz g	Gef. Erhöhung des Siedepunktes	Gefundenes Molekulargewicht
0.0846	0.038°	320
0.1907	0.081°	338
0.2918	0.106°	396

Ber. Molekulargewicht 356.

Beim Erhitzen des Körpers mit Essigsäureanhydrid trat bei 190° keine Einwirkung ein, bei 240° wurde er unter Bildung einer kohligen Masse zersetzt.

Wird das Aethyldidurochinon mit Zinkstaub in Eisessiglösung in der Wärme reducirt, so bildet sich Durohydrochinon, das sowohl durch die Fähigkeit, sich in Lösung an der Luft zu Durochinon zu oxydiren, als an der Bildung seines bei 202—203° schmelzenden Acetylderivates erkannt wurde (s. d. vorhergeh. Abhandlung).

Methyldidurochinon, $C_{20}H_{23}O_3 . OCH_3$.

Durochinon wurde mit methylalkoholischem Kali behandelt, bis die Umwandlung in Dichinon vollendet war. Diese Lösung wurde mit Jodmethyl erhitzt. Im Uebrigen wurde ganz so verfahren, wie bei der Herstellung der Aethylverbindung. — Methyldidurochinon krystallisirt aus heissem Alkohol in kleinen, gelben Nadeln vom Schmp. 126°.

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{26}O_4$.

Procente: C 73.68, H 7.60.
Gef. » » 73.50, » 7.79.

Propyldidurochinon, $C_{20}H_{23}O_3 . OC_3H_7$.

Wie die vorhergehende Verbindung unter Anwendung von Propylalkohol und Propyljodid erhalten. — Gelbe Nädelchen vom Schmp. 116°.

Analyse: Ber. für $C_{23}H_{30}O_4$.
Procente: C 74.60, H 8.11.
Gef. » » 74.28, » 8.07.

Acetyldidurochinon, $C_{20}H_{23}O_3 . OCOCH_3$.

Didurochinon wird mit Essigsäureanhydrid 3 Stunden unter Rückfluss erhitzt und das überschüssige Anhydrid durch Abdampfen auf dem Wasserbade und öfteres Abdunsten mit absolutem Alkohol entfernt. Das Acetyldidurochinon krystallisirt aus Alkohol in hellgelben Nadeln mit einem Molekül des Lösungsmittels. Die lufttrocken analysirte Substanz ergab folgendes Resultat:

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{26}O_5 + C_2H_6O$.
Procente: C 69.23, H 7.69.
Gef. » » 68.89, » 7.77.

Beim Trocknen auf dem Wasserbade verliert der Körper etwa $^1/_2$ Mol. Alkohol, wie aus den folgenden Analysen hervorgeht:

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{26}O_5 + {}^1/_2 C_2H_6O$.
Procente: C 70.23, H 7.38,
Gef. » » 70.53, 70.47, 70.48, » 7.02, 7.10, 7.12.

Merkwürdigerweise verlor der Körper auch nicht mehr Alkohol bei 2stündigem Trocknen bei 120°, wie folgende Analyse zeigt:

Analyse: Gef. Procente C 70.48, H 7.00.

Lufttrocken schmilzt der Körper bei 128—132°, nach dem Trocknen auf dem Wasserbade bei 133—134°.

Krystallisirt man das Acetyldidurochinon aus Benzol um, so krystallisirt es gleichfalls mit einem Molekül des Lösungsmittels. Nach eintägigem Stehen des durch Krystallisation aus Benzol erhaltenen Körpers im Vacuum über Schwefelsäure ergab die Analyse:

Analyse: Ber. für $(C_{22}H_{26}O_5 + H_6C_6$.
Procente: C 75.00, H 7.14.
Gef. » » 75.47, » 7.24.

Der analysirte Körper schmolz bei etwa 97—100°, nach dem Trocknen auf kochendem Wasserbade schmolz er bei etwa 132°.

Beim Verseifen durch Erwärmen mit alkoholischem Kali wird aus dem Acetylderivat das Didurochinon regenerirt.

Benzoyldidurochinon, $C_{20}H_{23}O . OCOC_6H_5$.

Dieser Ester bildet sich neben Benzoësäuremethylester, wenn in die Lösung des Dichinons in methylalkoholischem Kali unter ständigem Schütteln so lange Benzoylchlorid nach und nach eingetragen wird,

bis die Lösung dauernd sauer reagirt. Das beim Eintragen in Wasser sich abscheidende Oel wurde durch längeres Erwärmen in offener Schale auf dem Wasserbade vom Benzoësäureester befreit und der Rückstand aus Alkohol mehrmals umkrystallisirt. Der Körper schmolz schliesslich unter vorherigem Sintern bei 140—142°.

Analyse: Ber. für $C_{27}H_{28}O_5$.

Procente: C 75.00, H 6.48.

Gef. » » 74.40, » 6.73.

Die Abweichung des für Kohlenstoff gefundenen Werthes vom berechneten ist offenbar darauf zurückzuführen, dass der Körper noch nicht vollständig rein war. Darauf deutet wohl auch die röthliche Färbung hin, die derselbe in compacten Stücken besass. In reinem Zustande scheint er so gut wie farblos zu sein.

Reduction des Didurochinons.

Erhitzt man Didurochinon mit Eisessig und Zinkstaub, so tritt bald Entfärbung ein. Beim Eintragen des Filtrats in Wasser fällt ein farbloser, über 200° schmelzender Körper aus, der mit Hülfe seines Acetats und Propionats mit Durohydrochinon identificirt werden konnte (s. die vorhergehende Abhandlung).

Dagegen kann das Dichinon in alkoholischer Lösung durch Aluminiumamalgam ohne Zerfall reducirt werden. Die Lösung wird durch das Reagens rasch entfärbt. Filtrirt man in Wasser, so fällt ein farbloser krystallinischer Körper, der aber sehr schnell an der Luft unter Gelbfärbung zu Didurochinon oxydirt wird. Um die Oxydation des Reductionsproductes zu vermeiden, wurde ein Apparat construirt, der gestattete, sowohl in einem Kohlensäurestrom zu filtriren, als auch vom Filtrat den Alkohol durch Destillation zu entfernen. Das Anfangs farblose Filtrat färbte sich, offenbar unter dem Einfluss noch vorhandener Spuren Sauerstoffs, mit der Zeit etwas gelblich, und nach dem Abtreiben des Alkohols hinterblieb eine farblose Masse, die nur an einigen Stellen eine geringe Gelbfärbung zeigte. Dieselbe wurde alsbald, gleichfalls unter Luftabschluss, mit Essigsäureanhydrid übergossen und damit 3 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nachdem sodann das überschüssige Anhydrid durch Abdampfen auf dem Wasserbade und hierauf folgendes mehrmaliges Eindunsten mit absolutem Alkohol entfernt war, wurde der Rückstand durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt. Der Körper hat die Zusammensetzung eines monoacetylirten zweifach hydrirten Didurochinons.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{28}O_5$.

Procente: C 70.97, H 7.53.

Gef. » » 70.63, » 7.63.

Dem Körper ist eine schwach gelbe Färbung eigenthümlich. Er krystallisirt in Nadeln und schmilzt glatt bei 153°.

Da beim Behandeln des Reductionsproductes mit Essigsäureanhydrid nicht alle vorhandenen Hydroxylgruppen verestert worden waren, wurde jenes Product bei einem weiteren Versuch mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von wasserfreiem Natriumacetat 4 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nachdem sodann das Anhydrid durch Abdestilliren aus dem Oelbade möglichst entfernt war, wurde der Rückstand mit warmem absoluten Alkohol behandelt und das Ganze nach dem Erkalten in Eiswasser gegossen. Die hierdurch abgeschiedene, dicke, ölige Substanz löste sich zum Theil in Aether unter Hinterlassung eines in Aether sehr schwer löslichen, farblosen Rückstandes. Nach genügender Reinigung durch Umkrystallisiren aus Alkohol schmolz dieser Körper bei 235—238°. Er ist im Gegensatz zu jenem bei 153° schmelzenden vollständig farblos. Leider konnte er wegen Mangels an Material nicht der Analyse unterworfen werden. Er leitet sich aber jedenfalls nicht von dem Dihydrodidurochinon ab, dessen Acetylderivat jener bei 153° schmelzende Körper darstellt, denn er bildet sich nicht, wenn dieser Körper mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat erhitzt wird. Es entsteht hierbei in der Hauptsache ein Product, das in Alkohol und Aether sehr leicht löslich ist, beim Verdunsten der Lösungsmittel ölig hinterbleibt und später glasig erstarrt.

Die Bedeutung dieser Thatsache für die Beurtheilung der Constitution des Didurochinons ist oben erörtert.

---

408. W. Koenigs und August Husmann: Notiz über die Umlagerung von Cinchonin in Cinchonidin.

[Mitgetheilt von W. Koenigs aus dem chemischen Laboratorium der k. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 15. August.)

Die von verschiedenen Forschern geäusserte Ansicht, dass Chinin mit Conchinin, Cinchonin mit Cinchonidin stereoisomer seien, hat durch die kürzlich mitgetheilte Untersuchung über die Desoxybasen[1]) der China-Alkaloïde sehr an Wahrscheinlichkeit gewonnen. Bisher ist aber meines Wissens die Umwandlung eines der genannten Alkaloïde in sein Stereoisomeres nicht gelungen. Die entgegengesetzte Angabe in Beilstein's vortrefflichem Handbuch (2. Auflage, S. 504) über die Entstehung von Chinin aus Conchinin beruht offenbar auf einem Druckfehler, einer Verwechslung von Chinin mit Chinicin. Das Cinchonin ist — namentlich durch Behandlung mit

[1]) Koenigs, diese Berichte 29, 374.

Säuren — in verschiedene Isomere, nicht aber in Cinchonidin übergeführt worden.

Ich hatte mit Hrn. Bernhart Versuche über die Einwirkung von Alkalien auf die China-Alkaloïde begonnen und habe diese Versuche nun in Gemeinschaft mit Hrn. cand. chem. Husmann fortgesetzt. In der That gelang es uns, aus sorgfältig gereinigtem Cinchonin durch längeres Kochen mit amylalkoholischem Kali etwa 5 pCt. reines Cinchonidin zu gewinnen.

4 g Cinchonin wurden mit 2 g Kali und 120 ccm reinem Amylalkohol 15—16 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach dem Erkalten wurden der amylalkoholischen Lösung mittels überschüssiger verdünnter Salzsäure die Basen entzogen, welche durch Soda in Freiheit gesetzt und in möglichst wenig heissem Alkohol gelöst wurden. Beim Erkalten krystallisirte etwa 1 g unverändertes Cinchonin (Schmp. 253°) aus. Die Mutterlauge wurde nach Verjagen des Alkohols in das neutrale salzsaure Salz übergeführt und die auf etwa 150 ccm verdünnte wässrige Lösung desselben mit 5 g Seignettesalz versetzt. Das ausgefallene krystallisirte Tartrat wurde durch Natronlauge zerlegt und das Alkaloïd aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt. Wir erhielten 0.2 g reine Base von dem Schmp. 201° und der Zusammensetzung des Cinchonidins. Die im Toluolbad getrocknete Substanz wurde analysirt.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{22}N_2O$.

Procente: C 77.55, H 7.48.
Gef. » » 77.48, » 7.75.

Die einprocentige Lösung der Base in Sprit lenkte die Polarisationsebene nach links ab und zwar fast ebenso weit wie eine ebenso hergestellte Lösung von Cinchonidin unter denselben Bedingungen.

In Zusammensetzung, Schmelzpunkt und sonstigen Eigenschaften stimmt die Base also überein mit dem Cinchonidin. Ob nicht etwa das dem Cinchonidin so ausserordentlich ähnliche Homocinchonidin, welches aber 5° höher schmelzen soll, vorliegt, hoffen wir durch Wiederholung dieser Versuche in grösserem Maassstabe endgültig entscheiden zu können.

Selbstverständlich haben wir das zu unsern Versuchen dienende Cinchonin sorgfältig auf einen Gehalt an Cinchonidin geprüft, wir haben indessen vor der Behandlung mit amylalkoholischem Kali keins darin auffinden können. Zum Ueberfluss hatten wir dann noch das Cinchonin zwei Mal aus viel kochendem absoluten Alkohol umkrystallisirt. Ferner konnten wir dieselbe Ausbeute (5 pCt.) an Cinchonidin auch wieder erhalten, als wir das richtig schmelzende Cinchonin benutzten, welches nach einmaligem und nach zweimaligem Kochen mit amylalkoholischem Kali wiedergewonnen worden war.

Ein beträchtlicher Theil des Cinchonins geht bei dieser Behandlung in Basen über, die in Aether leicht löslich sind. Dieselben sind wahrscheinlich identisch mit den Verbindungen, die entstehen, wenn man 0.5 g Cinchonin mit einer Lösung von 0.5 g Natrium in 15 ccm Amylalkohol 8 Stunden am Rückflusskühler kocht. Die in letzterem Fall entstehenden Basen geben ein gut krystallisirendes salzsaures Chlorzinkdoppelsalz, welches nach dem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol bei 207° schmilzt. Dieselbe Verbindung scheint auch zu entstehen, wenn man Cinchonidin in derselben Weise mit einer Lösung von Natrium in Amylalkohol kocht und die ätherlöslichen Basen in salzsaurer Lösung mit Chlorzink versetzt. Das so gewonnene, aus Alkohol umkrystallisirte Zinkdoppelsalz schmolz bei 206°.

Wir hoffen demnächst Weiteres über die Umwandlungsproducte der Chinabasen durch Alkalien mittheilen zu können.

---

409. W. Koenigs und Fritz Wolff: Ueber Reductionsproducte der Cinchomeronsäure und Apophyllensäure.

[Mitgetheilt von W. Koenigs aus dem chem. Laborat. der k. Akad. der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 15. August.)

Wie schon kurz berichtet[1]), haben wir die Cinchomeronsäure mittels Natrium und Alkohol zu einer Hexahydrosäure reducirt. Im Folgenden erlauben wir uns diese vorläufigen Angaben zu ergänzen. Ferner haben wir die Apophyllensäure, welche Vongerichten und Roser als das Methylbetaïn der Cinchomeronsäure erkannt haben, durch Erwärmen mit Zinn und Salzsäure in die *n*-Methylhexahydrocinchomeronsäure übergeführt.

Da die Cinchomeronsäure resp. deren Natriumsalz in absolutem Alkohol sehr schwer löslich ist und daher nur schwer angegriffen wird, so gingen wir zur Darstellung der Hexahydrosäure nicht mehr wie früher von der Cinchomeronsäure selbst, sondern von ihrem Monoäthylester aus, der sich nach der Vorschrift von Strache[2]) leicht durch Kochen von Cinchomeronsäureanhydrid mit absolutem Alkohol gewinnen lässt. 1 Theil dieses Aethers wurde in 100 Theilen sorgfältig getrockneten Alkohols gelöst, diese Lösung zu 10 Theilen Natrium hinzugegeben und schliesslich noch bis zur vollständigen Lösung des Natriums auf 140° im Oelbad erwärmt. Das Reactionsproduct wurde unter Kühlung mit concentrirter Salz-

[1]) Diese Berichte 28, 3148. [2]) Wiener Monatsh. 11, 135.

säure bis zur sauren Reaction versetzt, vom ausgeschiedenen Kochsalz abfiltrirt und der Alkohol im Vacuum abdestillirt. Der Rückstand wurde behufs Verseifung wiederholt mit verdünnter Salzsäure zur Trockne gedampft. Zur Trennung der hydrirten von nicht hydrirter Säure wurde die eingeengte wässrige Lösung mit Natriumnitrit und Salzsäure versetzt, das gebildete Nitrosamin der schwach sauren Lösung durch mehrfaches Ausschütteln mit Aether entzogen und nach Verjagen des Aethers durch Einleiten von gasförmigem Chlorwasserstoff in die concentrirt salzsaure erwärmte Lösung die Hexahydrocinchomeronsäure regenerirt. Beim Einengen der salzsauren Lösung krystallisirt das salzsaure Salz dieser Säure aus. Die Ausbeute betrug im günstigsten Fall etwa 40 pCt. der angewandten Cinchomeronsäure.

Das salzsaure Salz der Hexahydrocinchomeronsäure enthält kein Krystallwasser; es schmilzt bei 237° unter Gasentwicklung. Es ist in Wasser sehr leicht, in kaltem Alkohol ziemlich schwer löslich. Das bei 100° getrocknete Salz wurde analysirt. Analyse I bezieht sich auf ein Präparat, welches aus der Cinchomeronsäure selbst, Analyse II auf ein solches, welches aus dem Monoäthylester durch Reduction dargestellt worden war.

Analyse: Ber. für $C_7H_{12}NO_4Cl$.

Procente: C 40.09, H 5.72, Cl 16.94.
Gef. » » 40.07, 39.86 » 5.44, 5.86, » 16.91.

Das salzsaure Salz erwies sich, wie zu erwarten war, optisch inactiv.

Das Golddoppelsalz krystallisirt gut aus der nicht zu verdünnten salzsauren Lösung und schmilzt unter Zersetzung bei 205°. Das im Vacuum getrocknete Salz hinterliess beim Glühen 38.06 pCt. Gold (ber. für $C_7H_{12}NO_4AuCl_4$ 38.40 pCt. Gold). Die wässrige Lösung des Goldsalzes scheidet beim Kochen rasch metallisches Gold ab, während die mit Salzsäure versetzte Lösung desselben Salzes viel beständiger ist, eine Beobachtung, die völlig übereinstimmt mit dem Verhalten des Hydrochloraurats der Hexahydrochinolinsäure[1]). Aus dem salzsauren Salz wurde die freie Hexahydrocinchomeronsäure dargestellt durch Schütteln der wässrigen Lösung mit Silbercarbonat, Ausfällen des in Lösung gegangenen Silbers durch Schwefelwasserstoff und Einengen des Filtrats. Die in Wasser leicht lösliche Säure krystallisirt gut und schmilzt unter Zersetzung bei 256°. Zur Analyse wurde dieselbe bei 100° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_7H_{11}NO_4$.

Procente: C 48.55, H 6.36.
Gef. » » 48.25, » 6.79.

[1]) Besthorn, diese Berichte 28, 3157 u. 3159.

Die kalte verdünnte schwefelsaure Lösung der Säure zeigt sich gegen einige Tropfen Permanganatlösung beständig.

Durch Uebersättigen der freien Säure mit Kalkwasser, Ausfällen des überschüssigen Kalkhydrats durch Kohlensäure wurde das Kalksalz dargestellt, welches aus der concentrirten Lösung krystallisirt. Dasselbe enthält 5 Moleküle Krystallwasser, die im Toluolbad entweichen.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{20}N_2O_8Ca + 5H_2O$.
Procente: Ca 8.44, H_2O 18.99.
Gef. » » 8.47, » 18.88.

Das Kalksalz wird durch Alkohol aus der concentrirt wässrigen Lösung gefällt. Die Hexahydrocinchomeronsäure ist also einbasisch, sie wird aber zweibasisch beim Uebergang in das Nitrosamin. Sie stimmt also auch in dieser Beziehung vollkommen überein mit der Hexahydrochinolinsäure von Besthorn und der Cincholoiponsäure von Skraup.

Während das Reductionsproduct der Chinolinsäure von Besthorn zwei Nitrosamine liefert, welche sich durch ihre ungleiche Löslichkeit in Wasser leicht trennen lassen, war etwas Aehnliches beim Nitrosiren unserer Hexahydrocinchomeronsäure nicht zu bemerken. Abgesehen von wenig Harz wurde lediglich ein in Wasser leicht lösliches Nitrosamin erhalten, welches nicht krystallisiren wollte. Dasselbe wurde in das leicht lösliche Barytsalz übergeführt und aus der Lösung dieses Salzes mittels Silbernitrat das Silbersalz als gelatinöser, gegen Luft und Wärme empfindlicher Niederschlag gefällt. Das gut ausgewaschene, barytfreie Salz enthält im Vacuum getrocknet 52.24 pCt. Silber (ber. für $C_7H_9AgN_2O_5$ 51.92 pCt. Silber). Das Nitrosamin bildet ein in kaltem Wasser schwer, in warmem leicht lösliches, krystallisirtes Strychninsalz, aus welchem sich indessen selbst nach wiederholtem Umkrystallisiren nur inactives Nitrosamin gewinnen liess. Das aus demselben dargestellte salzsaure Salz der Hexahydrocinchomeronsäure zeigte fast denselben Schmelzpunkt wie die ohne vorherige Ueberführung in das Strychninsalz dargestellte Verbindung.

Besthorn konnte die salzsaure Hexahydrochinolinsäure vom Schmp. 239° durch Kochen mit einer Lösung von Natrium in Amylalkohol überführen in die isomere Säure, deren Hydrochlorat bei 221° schmilzt. Die Hexahydrocinchomeronsäure blieb bei gleicher Behandlung bei 180° und selbst beim Erhitzen mit einer Lösung von Natrium in Aethylalkohol auf 180—200° im zugeschmolzenen Rohr unverändert, da das salzsaure Salz nachher denselben Schmelzpunkt zeigte wie vorher.

Durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in die methyl- oder äthylalkoholische Lösung lässt sich die Hexahydrocinchomeronsäure

leicht verestern; die Salze dieser ölförmigen Ester scheinen aber nur schwer zu krystallisiren.

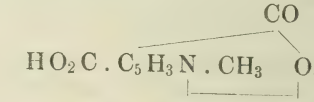
Das salzsaure Salz der Hexahydrocinchomeronsäure spaltet beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt im Wasserstoffstrom Kohlensäure ab unter Bildung in Wasser schwer löslicher harziger Substanzen.

Darstellung und Reduction der Apophyllensäure.

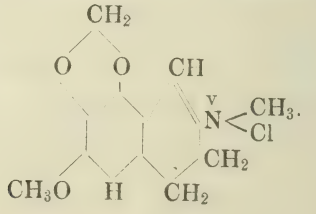
Die bisher bekannten Synthesen von Carbonsäuren des Piperidins sind fast ausschliesslich nach Ladenburg's Methode ausgeführt worden durch Reduction von Pyridincarbonsäuren mit Natrium und Aethyl- oder Amylalkohol. Nur die *n*-Methyl-Nipecotinsäure ist von Jahns[1]) nach einer anderen Methode dargestellt worden und zwar durch ein- bis zweitägiges Erhitzen des Chlormethylats von Nicotinsäureäthyläther, $C_2H_5CO_2 . C_5H_4N<^{CH_3}_{Cl}$, mit Zinn und Salzsäure. Gleichzeitig entsteht dabei eine *n*-Methyl-Tetrahydronicotinsäure, welche Jahns als identisch erkannte mit dem von ihm in der Arecanuss aufgefundenen Alkaloïd Arecaïdin.

Wir wünschten diese Methode, sowie die *n*-Methylhexahydrocinchomeronsäure kennen zu lernen und reducirten daher das Methylbetaïn der Cinchomeronsäure, die Apophyllensäure, mit Zinn und Salzsäure. Bisher konnten wir nur die salzsaure *n*-Methylhexahydrocinchomeronsäure aus dem Reductionsproduct krystallisirt erhalten; ob sich gleichzeitig eine dem Arecaïdin entsprechende *n*-Methyl-Tetrahydrosäure bildet, müssen weitere Versuche zeigen.

Die von Wöhler entdeckte Apophyllensäure,



hat Vongerichten[2]) in einer Ausbeute von 10—15 pCt. gewonnen durch Oxydation des Cotarnins mit verdünnter Salpetersäure. Eine ergiebigere Darstellungsmethode schien angedeutet durch die von Roser[3]) ermittelte Constitution des Cotarnins:



[1]) Jahns, Archiv der Pharmacie 229, 669.

[2]) Diese Berichte 13, 1635. [3]) Ann. d. Chem. 254, 354.

Danach enthält das salzsaure Cotarnin im Benzolkern des Isochinolins dieselbe, an zwei benachbarte Kohlenstoffatome gebundene Dioxymethylen-Gruppe, $\begin{matrix} \diagdown C.O \\ \cdot\cdot \\ \diagup C.O \end{matrix} > CH_2$, welche Fittig & Remsen[1]) zuerst in der Piperonylsäure, $CO_2H.C_6H_3 < \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} > CH_2$, nachgewiesen haben. Bei Einwirkung von Fünffachchlorphosphor auf diese Säure wird nicht nur das Hydroxyl der Carboxylgruppe, sondern es werden auch die beiden Wasserstoffatome des Methylens durch zwei Chloratome vertreten. Das Chlorid der intemediär entstehenden Dichlorpiperonylsäure, $COCl.C_6H_3 < \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} > CCl_2$, zersetzt sich mit Wasser in Salzsäure, Kohlensäure und Protocatechusäure, $CO_2H.C_6H_3(OH)_2$. Wirkt Phosphorpentachlorid auf die Dioxymethylengruppe des salzsauren Cotarnins in ähnlicher Weise ein, so müsste durch Zersetzung des chlorhaltigen Zwischenproducts, $\begin{matrix} \diagdown C.O \\ \cdot\cdot \\ \diagup C.O \end{matrix} > CCl_2$, mit Wasser unter Abspaltung von Kohlensäure und Salzsäure das entsprechende *o*-Dioxyderivat, $\begin{matrix} \diagdown COH \\ \cdot\cdot \\ \diagup COH \end{matrix}$, entstehen, welches durch Oxydationsmittel viel leichter angegriffen werden muss als der Methylenäther. In dieser Erwartung haben wir uns nicht getäuscht.

Wir erhitzten das fein zerriebene, innige Gemenge von 10 g getrockneten salzsauren Cotarnins und 25 g Phosphorpentachlorid nach Zusatz einiger Tropfen Phosphoroxychlorid im Fractionirkolben im Oelbad auf 160—170°. Dabei destillirt das gebildete Phosphortrichlorid in fast theoretischer Menge über. Dasselbe wurde durch den Siedepunkt und die Ueberführung in phosphorige Säure identificirt. Das erkaltete Reactionsproduct wurde mit Eiswasser zersetzt und nachher mit Wasser gekocht, wobei reichliche Entwicklung von Kohlensäure durch Einleiten in Barytwasser constatirt werden konnte. Die von etwas Harz filtrirte braune Lösung wurde zur Verjagung der Salzsäure auf dem Wasserbad eingedampft und der dunkle harzige Rückstand mit 15 g concentrirter Salpetersäure und 45 ccm Wasser versetzt. Schon bei gelindem Erwärmen trat stürmische Reaction ein; nachdem dieselbe erlahmt war, wurde noch 1—2 Stunden unter Rückfluss gekocht, bis die Lösung klar hellbraun geworden war und eine Probe, mit überschüssiger Natronlauge versetzt, nur mehr eine schwache braune Trübung gab. Nun wurde die Flüssigkeit auf ein Viertel ihres Volumens eingedampft und nach dem Erkalten mit

[1]) Ann. d. Chem. 159, 154.

etwa demselben Volumen einer aus gleichen Raumtheilen von Alkohol und Aether bestehenden Mischung geschüttelt, wodurch eine milchige Trübung entstand. Beim Reiben mit dem Glasstab wird die anfangs harzige Ausscheidung von Apophyllensäure krystallinisch. Durch Umkrystallisiren aus Wasser erhält man dieselbe dann völlig rein vom richtigen Schmelzpunkt 242°. Die Ausbeute beträgt 25—30 pCt. vom angewandten getrockneten salzsauren Cotarnin.

Wir haben versucht, das durch successive Behandlung mit Phosphorpentachlorid und mit Wasser entstehende Derivat des Cotarnins zu isoliren, haben aber bisher nichts Krystallisirtes isoliren können. Dasselbe löst sich, wie zu erwarten war, in fixen Alkalien und färbt sich in alkalischer Lösung sehr rasch dunkel.

Zur Darstellung der *n*-Methyl-Hexahydrocinchomeronsäure erwärmten wir 1 Theil Apophyllensäure mit 3 Theilen Zinn und 10—12 Theilen concentrirter Salzsäure bis zur völligen Lösung des Zinns, wozu etwa 20 Stunden erforderlich waren. Nach Verjagen der Salzsäure wurde das Zinn durch Schwefelwasserstoff ausgefällt, das Filtrat zur Trockne verdampft, der Rückstand in absolutem Alkohol aufgenommen und die alkoholische Lösung mit Salzsäure-Gas zuerst bei gewöhnlicher Temperatur, später unter Erwärmen gesättigt. Darauf wurde der Alkohol verjagt, der Rückstand mit kalter Natronlauge versetzt und sofort mit Aether ausgeschüttelt, welcher den gebildeten *n*-Methylhexahydrocinchomeronsäureester aufnahm. Durch verdünnte Salzsäure wurde dieser Ester dem Lösungsmittel wieder entzogen, durch längeres Erwärmen der salzsauren Lösung wurde derselbe verseift und die Lösung zur Trockne verdampft. Das salzsaure Salz der *n*-Methylhexahydrocinchomeronsäure krystallisirt langsam aus concentrirt wässriger Lösung, aus welcher es durch Alkohol krystallinisch gefällt wird. Dasselbe schmilzt unter Gasentwicklung bei 206—207°. Es wurde zur Analyse im Toluolbad getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_8H_{14}NO_4Cl$.

Procente: C 42.95, H 6.27.

Gef. » » 42.86, » 6.53.

Eine Probe des freien Aethylesters in verdünnter kalter Schwefelsäure entfärbte einige Tropfen Chamäleonlösung erst nach längerem Stehen.

410. M. Konowalow: Ueber die Wirkung von Säuren auf Salze der Nitroverbindungen.

(Eingegangen am 13. August.)

Als ich vor einigen Jahren die Wirkung der Salpetersäure auf aromatische Kohlenwasserstoffe untersuchte, habe ich die Bemerkung gemacht, dass sich die sogenannten »starken« und »schwachen« Säuren ganz verschieden zu den Salzen der Nitroverbindungen verhalten. Bei Anwendung von schwachen Säuren, wie Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Borsäure konnte ich direct reine Nitroverbindungen erhalten, während starke Säuren stets ein Gemisch von Nitroverbindungen, Aldehyden oder Ketonen und andere von mir noch nicht untersuchte Körper ergaben. Zuweilen, wenn bei der Reaction keine Abkühlung stattfand, fehlten unter den Endproducten die Nitroverbindungen vollständig. Sobald aber die Reaction unter Abkühlung geleitet wurde, beobachtete ich jedesmal bei der Einwirkung von starken Säuren, wie Salpeter-, Schwefel-, ja sogar Essigsäure, die Abscheidung eines weissen Körpers aus den Salzen der Nitroverbindungen. Diese Beobachtung und zwar speciell für die Salze von Phenylnitromethan und Diphenylnitromethan wurde von mir bereits vor 3 Jahren veröffentlicht [1]). Die eingehende Untersuchung der Endproducte, welche bei der Nitrirung resultiren, hatte ich damals unterlassen, weil ich meine ganze Aufmerksamkeit auf das Studium des Nitrirungsprocesses mittels Salpetersäure richtete. Ich konnte daher über die Natur der oben erwähnten festen Körper nur einige Vermuthungen aussprechen und hoffte später ein Mal diese Verbindungen, wie überhaupt verschiedene Derivate der Nitroverbindungen näher zu untersuchen.

Die Beobachtungen und Betrachtungen von Nef [2]), sowie die Bemerkungen von Hollemann [3]) und Wislicenus [4]) über diesen Gegenstand und ganz besonders die sehr interessante Mittheilung von Hantzsch [5]) über ein isomeres Phenylnitromethan veranlassen mich nun, meine früheren Beobachtungen über die Wirkung von starken Säuren auf Salze der Nitroverbindungen zu ordnen und dieselben zusammen mit neuen von mir gesammelten Angaben über eben denselben Gegenstand zu veröffentlichen. Die vorliegende Arbeit kann noch keineswegs als vollendet betrachtet werden und wird zur Zeit von mir fortgesetzt. Trotzdem meine ich, dass meine in gewissem Sinne vorläufigen Angaben nicht ohne Interesse sein dürften für Die-

---

[1]) Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. 1893, [1], 513; 1894, [1], 78; auch wissenschaft. Beiträge der kaiserl. Mosk. Universität für 1893.

[2]) Ann. d. Chem. 280, 263; diese Berichte 29, 1218.

[3]) Rec. des trav. chim. des Pays-Bas 14, 128.

[4]) Diese Berichte 29, 742.

[5]) Diese Berichte 29, 863.

jenigen, welche in eben demselben Gebiet thätig sind, und dass sie gleichfalls dazu beitragen werden, die Natur der neuen Verbindungen und ihren Zusammenhang mit den gewöhnlichen Nitroverbindungen einerseits und den aus letzteren resultirenden Endproducten andererseits schneller festzustellen.

Es wurden von mir zu diesem Zwecke Versuche mit Salzen folgender Nitroverbindungen ausgeführt: Nitromesitylen (Xylylnitromethan), Phenylisopropylnitromethan, Diphenylnitromethan, Phenyläthylnitromethan, secundärem Nitrononanaphten und secundärem Nitrodiisoamyl. Die Ergebnisse dieser Versuche werden in der angezeigten Reihenfolge dargelegt werden.

Für diese früher beschriebenen Nitroverbindungen wähle ich die Bezeichnung *st* (stabile), für die neuen *lb* (labile).

1. Bereits bei meiner ersten Untersuchung des krystallinischen Xylylnitromethans habe ich darauf aufmerksam gemacht, dass sich letzteres, obwohl langsam, in Soda löst, besonders leicht bei Einwärmung. Zu gleicher Zeit habe ich darauf hingewiesen, dass verdünnte Schwefelsäure aus dieser Lösung auch Krystalle einer Nitroverbindung fällt, deren Schmelzpunkt jedoch etwas höher liegt. Um diesen Körper näher untersuchen zu können, habe ich ihn je nach Bedarf in kleinen Quantitäten aus Alkalisalzen des Xylylnitromethans dargestellt und zwar auf folgende Art. In die mit Eiswasser abgekühlte Salzlösung warf ich kleine Stücke Eis und goss gleichfalls abgekühlte schwache Schwefelsäure hinzu. Anfänglich zeigte sich eine weisse Emulsion, aus welcher sich nach Verlauf von einigen Secunden Klümpchen eines weissen festen Körpers ansammelten. Letzterer muss unverzüglich auf einem Filter abgesaugt und mit Wasser gründlich durchgewaschen werden. Andernfalls nimmt er eine gelbe Farbe an und verwandelt sich in eine ölige Masse.

Zur Bestimmung der Zusammensetzung des neuen Körpers wurde von mir ein Theil desselben zwischen Papier abgepresst und ungefähr eine Stunde lang im Vacuum über Schwefelsäure gehalten. Dabei färbte sich der Körper schwach grau.

Analyse: Ber. für $C_9H_{11}NO_2$.

Procente: C 65.45, H 6.66.

Gef. » » 65.27, » 6.65.

Einen anderen Theil löste ich in Benzol. Aus der Lösung schieden sich im Vacuum nadelförmige Krystalle aus, welche auf einer porösen Thonplatte getrocknet wurden.

Analyse: Ber. für $C_9H_{11}NO_2$.

Procente: N 8.45.

Gef. » » 8.34.

Beide Präparate lösten sich leicht in Soda und gaben mit Eisenchlorid (in Alkohol-, Aether- und Benzollösung) unmittelbar eine

scharfe Reaction, während hingegen Xylylnitromethan, von dem wir ausgegangen sind, mit Eisenchlorid nur in Gestalt des vorher präparirten Salzes reagiren kann. Die neue Verbindung — *lb*-Xylylnitromethan — löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Aceton, Essigäthylester und nur sehr schwer in Petroleumäther. Aus einigen von diesen Lösungen scheidet sich der neue Körper in Form seidenglänzender Nadeln, aus anderen scheidet sich (an der Luft) nur das frühere *st*-Xylylnitromethan in groben Krystallen (aus Alkohol, Aceton) aus.

Die Krystalle der *lb*-Verbindung verwandeln sich bereits bei Zimmertemperatur und besonders schnell bei Einwirkung von directen Sonnenstrahlen in ein gelbes Oel. In diesem Oel konnte ich, nach Verlauf von einem Tag, die *lb*-Verbindung in geringer Menge nachweisen; ferner fand ich die *st*-Verbindung und endlich eine aldehydähnliche Substanz, welche mit Natriumbisulfit einen festen Körper bildete. Bei der Umwandlung konnte ich den Geruch von Stickstoffoxyden wahrnehmen.

Besonders schnell erleidet die *lb*-Verbindung diese Umwandlung beim Erhitzen und auch, wenn sie nicht vorher durch Krystallisation gereinigt, sondern bloss mit Wasser ausgewaschen worden war. Die nicht umkrystallisirte *lb*-Verbindung löst sich in Soda momentan nicht vollständig; es bleibt ein weisses Pulver zurück, das nichts anderes ist, als die *st*-Verbindung. Bei niedriger Temperatur, z. B. in Eiswasser, bleibt die *lb*-Verbindung recht lange ohne Veränderung. Infolge der Leichtigkeit, mit welcher die *lb*-Verbindung bereits bei 25° C. eine Umwandlung erleidet, sollte es offenbar schwer sein, ihren wahren Schmelzpunkt zu ermitteln. Trotzdem habe ich versucht, diese Bestimmung zu machen, und bin nun zu folgenden Resultaten gelangt. Bei langsamer Erwärmung der *lb*-Verbindung im Capillarrohr fängt sie bei 50° zu schmelzen an und geht heftig schäumend allmählich bis 59° in flüssigen Zustand über. Wenn man jedoch das Capillarrohr mit der *lb*-Verbindung in ein bis auf 59° erwärmtes Bad bringt, so verändert die Substanz im Verlauf einer Minute nicht ihren Zustand und schmilzt nur allmählich bei Erwärmung bis auf 61°. Ist das Bad bis 61° erwärmt, so verflüssigt sich die *lb*-Verbindung erst bei 63° vollständig; hatte ich endlich das Capillarrohr in ein bis auf 63° erwärmtes Bad gebracht, so wurde die ganze Substanz im Verlauf von einer halben Minute flüssig. Also die Temperatur, bei welcher die *lb*-Verbindung sich (unter Zersetzung) vollständig verflüssigt, liegt ungefähr bei 63°.

Aus der Lösung der *lb*-Verbindung in Soda und Aetzkali wird von Schwefelsäure die *lb*-Verbindung gefällt, von Kohlensäure die *st*-Verbindung.

II. Das frisch bereitete Natronsalz von Diphenylnitromethan, $(C_6H_5)_2CHNO_2$, wurde von mir in Wasser gelöst und die kalte Lösung mittels gleichfalls kalter verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Es bildete sich sofort eine vollkommen weisse, fein zertheilte Substanz, die sich in Flocken sammelte. Letztere wurde unverzüglich mittels Wasserpumpe auf dem Filter gesammelt, sorgfältig mit Wasser ausgewaschen und aus Aether umkrystallisirt. Wenn die Verdampfung langsamer vor sich geht, bilden sich recht leicht erkennbare Prismen. Die Krystalle wurden auf einer porösen Thonplatte getrocknet und sofort analysirt.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{11}NO_2$.

Procente: N 6.57.

Gef. » » 6.65.

Die Krystalle lösen sich leicht in Soda (die Lösung bleibt jedoch trübe), geben eine scharfe Reaction mit Eisenchlorid (in Alkohol-, Aether- u. s. w. Lösung).

Die Bestimmung des Molekulargewichts ergab folgende Resultate:

Berechnet für $C_{13}H_{11}NO_2$: M 213.
Gefunden in Benzol: » 340.4.
Gefunden in Essigsäure bei verschiedener Concentration: » 248.0, 213.7, 271.1.

In freiem Zustande ist die neue Nitroverbindung sehr inconstant. Schon bei Zimmertemperatur verwandeln sich die Krystalle bald in eine gelbe Flüssigkeit. Einen starken Einfluss auf die Geschwindigkeit der Umwandlung üben Beimischungen aus. So z. B. färbt sich die nicht durch Krystallisation gereinigte *lb*-Verbindung grau, während man sie noch auf der Thonplatte zerreibt, wird klebrig, saugt sich in die Poren der Platte, so dass schliesslich nur eine geringe Menge der weissen krystallinischen Substanz zurückbleibt. Der Schmelzpunkt der letzteren liegt bei 138°—140°, sie ist nichts anders als Benzophenonoxim.

Analyse: Ber. für $(C_6H_5)_2C:NOH$.

Procente: N 7.10.

Gef. » » 7.31.

Besonders schnell geht die Umwandlung der *lb*-Verbindung bei Erwärmung vor sich. Wenn man z. B. die frisch bereitete *lb*-Verbindung in heissem Benzol löst, so scheidet sich aus der Lösung, sobald sich dieselbe abgekühlt hat, neben andern Körpern auch Benzophenonoxim ab.

Niedrige Temperaturen hemmen recht bedeutend die Umwandlung der *lb*-Verbindung. So z. B. scheidet deren kalte essigsaure Lösung, nachdem man dieselbe bei niedriger Temperatur mit Wasser versetzt hat, nach Verlauf von einigen Stunden immer noch die *lb* Verbindung aus.

In neutraler Lösung, wie z. B. in Aether, hält sich die *lb*-Verbindung ohne Veränderung längere Zeit in freier Form. So z. B. nach Verlauf von 24 Stunden hatte sich bei mir die *lb*-Verbindung in freiem Zustande vollständig umgewandelt, während deren Lösung in Aether nach einem Tage immer noch die Reaction mit Eisenchlorid giebt.

An Umwandlungsproducten habe ich bisher ausser Benzophenonoxim noch *st*-Nitroverbindung und Benzophenon nachgewiesen.

Selbstverständlich lässt sich die wahre Schmelztemperatur der so leicht veränderlichen Substanz nicht leicht bestimmen. Bei Anwendung desselben Verfahrens wie oben fand ich für das *lb*-Diphenylnitromethan den Schmelzpunkt (unter Zersetzung) ungefähr bei 90°.

III. Aus dem frisch bereiteten Natronsalz von Phenylisopropylnitromethan, $C_6H_5CHNO_2CH(CH_3)_2$, habe ich die *lb*-Verbindung genau unter denselben Bedingungen wie im vorhergehenden Fall dargestellt. Die Krystalle dieser Verbindung wurden auf der Thonplatte rasch getrocknet und sofort analysirt.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{13}NO_2$.

Procente: N 7.82.

Gef. » » 8.12.

Das Molekulargewicht, in Benzollösung bestimmt, ergab 317.4 anstatt 179 für $C_{10}H_{13}NO_2$.

Die Eigenschaften dieses Körpers sind vollkommen analog denen der vorhergehenden *lb*-Verbindungen. Er ist ebenfalls in Soda löslich, giebt die Reaction mit Eisenchlorid, ist gleichfalls mehr oder weniger constant nur bei niedriger Temperatur, verändert sich bereits bei Zimmertemperatur, ganz besonders in Gegenwart von Beimischungen. So z. B. explodirte die nicht durch Krystallisation gereinigte *lb*-Verbindung im verschlossenen Reagenzgläschen auf der Waage, wobei sie sich vollständig in eine Flüssigkeit unter Ausscheidung von Stickstoffoxyden verwandelte. Auf eine poröse Thonplatte gelegt fängt die ungereinigte *lb*-Verbindung bald an zu zerfliessen, wird klebrig, färbt sich grün, saugt sich in die Platte, sodass auf derselben nur eine sehr geringe Menge des weissen Körpers zurückbleibt. Nach dem Schmelzpunkt zu urtheilen, kann derselbe ein entsprechendes Oxim sein. In Benzol- und Aetherlösung erhält sich diese Verbindung längere Zeit.

Unter den Umwandlungsproducten der *lb*-Verbindung habe ich bisher die *st*-Verbindung und, wie es mir scheinen will, das entsprechende Keton gefunden.

Die Bestimmung der Schmelztemperatur konnte nur nach dem oben beschriebenen Verfahren ausgeführt werden und ergab ungefähr 54°. Bei dieser Temperatur bildet sich anfangs eine helle, farblose

Flüssigkeit, die jedoch gleich trübe wird, gleichsam als siedete sie, und sich darauf grün und braun färbt.

IV. Aus den Natronsalzen des secundären Nitronononaphtens und secundären Nitrodiisoamyls resultiren unter Bedingungen, die oben angeführt sind, flüssige *lb*-Verbindungen; dieselben sind gleichfalls in Soda löslich und geben eine scharfe Reaction mit Eisenchlorid.

Endlich wurde von mir aus einem Salz von Phenyläthylnitromethan eine gut krystallisirende *lb*-Verbindung dargestellt.

Somit resultiren in allen von mir untersuchten Fällen aus Salzen der Nitroverbindungen *lb*-Verbindungen; war in der *lb*-Verbindung eine Phenylgruppe enthalten, so war erstere krystallisirbar.

Die Beschaffenheit dieser Substanzen ist im Ganzen genommen dieselbe, wie sie von Hantzsch für das isomere Phenylnitromethan geschildert worden ist. Nur scheinen meine Verbindungen noch weniger constant zu sein.

Ferner weist Hantzsch darauf hin, dass sein isomeres Phenylnitromethan sich in die gewöhnliche Form des Phenylnitromethans umwandelt, während sich bei mir neben den *st*-Nitroverbindungen auch noch Ketone oder Aldehyde und Oxime bilden. Ob dieser Unterschied dem Umstand zuzuschreiben ist, dass meine Präparate weniger rein als die von Hantzsch dargestellten waren, oder ob derselbe in der Beschaffenheit der *lb*-Verbindungen überhaupt zu suchen ist, werden weitere Untersuchungen zeigen. Jedenfalls stehen die gegenwärtigen Angaben in vollem Einklang mit meinen früheren Beobachtungen nnd erklären zum Theil die Bildung von Ketonen und Aldehyden aus Salzen der Nitroverbindungen bei Einwirkung »starker« Säuren auf dieselben, sowohl bei mir, als auch bei anderen Forschern (Nef, Hollemann).

Zum Schluss möchte ich noch darauf hinweisen, dass ich den Versuch gemacht habe, mittels Essigäure die freie *st*-Verbindung unmittelbar (das Salz passirend) in die *lb*-Verbindung zu verwandeln. Ein Erfolg blieb bisher aus.

Endlich bin ich im Besitz von zwei Präparaten von Dinitro- und Trinitromesitylen[1]) in *st*-Form, die beide in der Seitenkette eine Nitrogruppe enthalten. Die labile Form des Trinitromesitylens konnte ich bisher nicht gewinnen und die des Dinitromesitylens nur in unbedeutender Menge.

Moskau, 15. Juli 1896.

[1]) Die Schilderung dieser Verbindungen findet sich in der folgenden Mittheilung.

411. M. Konowalow: Ueber die nitrirende Wirkung der Salpetersäure auf gesättigten Charakter besitzende Kohlenwasserstoffe und deren Derivate.

[Mittheilung II.[1])]

(Eingegangen am 13. August.)

Die vorliegenden Angaben bilden die unmittelbare Fortsetzung dessen, was von mir in Mittheilung I[1]) veröffentlicht worden war. Nebenbei finden einige Fragen, welche dort unbeantwortet blieben, hier ihre Lösung.

I. Nitrirung von Diisoamyl

(ausgeführt mit Unterstützung von Stud. Nikitin.)

Bei Nitrirung von Diisoamyl resultirt, wie bereits früher von uns nachgewiesen wurde[2]), hauptsächlich eine tertiäre Mononitroverbindung; ausserdem entstehen aber in kleineren Mengen eine secundäre Nitroverbindung und weitere Nitrirungsproducte.

Die secundäre Nitroverbindung haben wir von der tertiären Nitroverbindung nach der gewöhnlichen Methode getrennt.

Diese Substanz siedete in zu weiten Grenzen, sodass wir es hier offenbar mit einer Mischung von verschiedenen Isomeren zu thun hatten. Für Diisoamyl sind, wie die nachstehenden Formeln zeigen, zwei secundäre Dinitroverbindungen denkbar:

1. $(CH_3)_2CHCHNO_2(CH_2)_3CH(CH_3)_2$

und

2. $(CH_3)_2CHCH_2CHNO_2(CH_2)_2CH(CH_3)_2$.

Durch fractionirte Destillation bei 25 mm Druck wurde die Flüssigkeit in zwei Fractionen getheilt; der Siedepunkt der grösseren liegt bei 129—132° und der bedeutend kleineren Fraction bei 132° bis 135°.

Für die grössere Fraction:

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{21}NO_2$.

Procente: C 64.17, H 11.22, N 7.48.

Gef. » » 64.07, » 11.38, » 7.55.

In Eis mit Salz erstarrt dieser Körper nicht; das spec. Gew. $D_0^{20} = 0.9115$.

Bei der Reduction des Gemisches der secundären Nitroverbindungen entsteht ein Gemisch von Aminen; durch fractionirte Destillation erhielten wir eine Fraction, deren Siedepunkt bei 190—192° liegt.

---

[1]) I. Mittheilung: diese Berichte, 28, 1852.

[2]) Diese Berichte 28, 1855.

Die Analyse dieser Fraction ergab:

Ber. für $C_{10}H_{21}NH_2$.

Procente: N 8.91.

Gef. » » 9.00.

Das spec. Gew. $D_0^{20} = 0.7934$.

Das salzsaure und salpetersaure Salz sowie das Chloraurat dieses Amins krystallisiren sehr schwer. Am meisten wird dasselbe durch das Chloroplatinat charakterisirt, welches sich ziemlich schwer in Wasser, dagegen leicht in Alkohol löst und aus der Alkohollösung in Nadelbüscheln krystallisirt.

Die Frage, mit welchem von den beiden möglichen Isomeren wir es bei der beschriebenen Nitroverbindung und dem Amin zu thun haben, bedarf noch einer weiteren Lösung.

Bei der Reduction der secundären Nitroverbindung erhielten wir, wie auch in anderen Fällen, auch noch einen neutralen ketonartigen Körper, der mit Natriumbisulfit keine krystallinische Verbindung bildet.

Nachdem die Mononitroverbindungen aus dem Gemisch der Nitrirungsproducte entfernt sind, bleibt im Rückstand hauptsächlich eine krystallinische Substanz zurück. Nach Behandlung derselben mit einer Alkohollösung von Natriumalkoholat und durch Krystallisation aus Benzol wird ein Körper erhalten, der bei 101.5—102° schmilzt und die Zusammensetzung $C_{10}H_{20}(NO_2)_2$ besitzt.

Analyse: Ber. Procente: C 51.72, H 8.62, N 12.06.

Gef. » » 51.62, » 8.65, » 12.48.

Diese Verbindung ist in Wasser, Alkalien und Säuren unlöslich, löst sich ziemlich schwer in Aethyläther und noch schwerer in Petroleumäther, dagegen leicht in Benzol, aus dem sie als drusenartige viereckige lange Prismen krystallisirt. Sublimirt bereits bei 100°, ohne sich zu verändern, verflüchtigt sich, obwohl langsam, auch mit Wasserdampf. Die Verbrennungswärme beträgt auf 1 Grammmolekül 1513614 Cal.[1]).

Genau dieselben Eigenschaften besitzt eine krystallinische Substanz, welche speciell durch Nitrirung des bereits früher von mir geschilderten tertiären Mononitrodiisoamyls mittels Salpetersäure (spec. Gew. 1.075 bei 12.5°) gewonnen ist. Somit ist für diese Verbindung nur eine Constitutionsformel möglich — $(CH_3)_2CNO_2(CH_2)_4CNO_2(CH_3)_2$. Bei Reduction dieser Dinitroverbindung (mittels Zink in essigsaurer Lösung) resultirt ein Diamin, dessen Siedepunkt bei 223—225° (bei 743 mm) liegt.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{20}(NH_2)_2$.

Procente: N 16.27.

Gef. » » 16.17.

[1]) Diese, sowie die folgenden Verbrennungswärmebestimmungen sind von P. Subow ausgeführt und werden ausführlich in dessen Aufsatz behandelt.

In Schnee abgekühlt liefert das Diamin Krystalle. Es ist in Wasser ziemlich leicht löslich, verbindet sich heftig mit der atmosphärischen Kohlensäure, ein festes Salz bildend, und verflüchtigt sich bereits mit Aetherdämpfen. Das Chlorhydrat und Sulfat, sowie das Chloroplatinat, sind in Wasser leicht, das oxalsaure Salz schwer löslich. Das Chlorhydrat krystallisirt in kurzen kleinen Nadeln, die Nadeln des Sulfats bilden regelmässige Sphärokrystalle. Bei Abkühlung einer heissen Chloroplatinatlösung (in Wasser und Alkohol) bilden sich sehr glänzende gelbe Nadeln, während bei allmählichem Verdampfen regelmässige rhombenartige Täfelchen ausgeschieden werden.

II. Die Nitrirung des Mesitylens

(ausgeführt mit Unterstützung von Frl. Kikina und Stud. Tschitschkin.).

Der Benzolkern des Mesitylens lässt sich bekanntlich äusserst leicht nitriren. Man muss, um das Mononitroproduct zu gewinnen, die Salpetersäure entweder mit Wasser, wie es Fittig[1]) gethan hat, oder nach Schultz[2]) sowie Biedermann und Ledoux[3]) mit Essigsäure verdünnen und wenn nöthig erhitzen. Meine Untersuchungen über nitrirende Wirkung der Salpetersäure berechtigten mich nun zu der Annahme, dass unter diesen Bedingungen gleichzeitig auch noch Nitrirung der Methylgruppe stattfindet. Da nun die bezeichneten Autoren mit keiner Silbe der Bildung einer primären Nitroverbindung Erwähnung thun, so beschlossen wir, ihre Nitrirungsversuche des Mesitylens zu wiederholen, wobei wir die Nitrirung genau nach den Angaben derselben ausführten und nur die Untersuchungsmethode der Endproducte der Reaction veränderten.

Nach Verlauf der Reaction wurde das ganze Product sorgfältig mit Wasser und Soda ausgewaschen, das überschüssige Mesitylen, welches vom Vorgang nicht betroffen worden war, sofort mit Wasserdampf abdestillirt und nur der Rückstand mit concentrirter Kalilauge behandelt. Somit ging das primäre Mononitromesitylen in Alkalilösung über und wurde darauf aus derselben mittels Kohlensäure abgeschieden. Hierbei zeigten sich folgende Resultate.

In allen untersuchten Fällen erhielten wir neben dem gewöhnlichen tertiären Mononitromesitylen jedesmal auch eine primäre Nitroverbindung je nach Umständen in kleineren oder in grösseren Mengen. So z. B. resultirte bei Anwendung des Verfahrens von Fittig und Storer (Salpetersäure spec. Gew. 1.38 und schwache Erhitzung) auf 1 g in Kalilauge unlösliches Nitromesitylen nur 0.2 g des primären Nitromesitylens. Nach Biedermann's und Ledoux's Verfahren bei Anwendung von rauchender Salpetersäure mit 2 Volumina Eisessig

[1]) Ann. d. Chem. **147**, 2. [2]) Diese Berichte **17**, 477.
[3]) Diese Berichte **8**, 57.

verdünnt — ohne Erhitzung — erhielten wir auf 3 g des ersten Nitromesitylens gleichfalls nur 0.2 g der in Alkali löslichen Nitroverbindung. Nach dem Verfahren von Schultz (rauchende Salpetersäure mit 5 Volumina Eisessig verdünnt, beim Sieden) erhielten wir beide Nitroverbindungen in gleichen Mengen.

Das Verhalten des primären Mononitromesitylens der Salpetersäure gegenüber unter verschiedenen Bedingungen bildet den Gegenstand unserer weiteren Untersuchung.

Das primäre Mononitromesitylen löst sich in rauchender Salpetersäure, mit 2 Vol. Eisessig verdünnt, fast ohne Veränderung im Verlauf von einer halben Stunde sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als auch bei Erwärmung auf dem Wasserbad.

Wenn 1 Th. des primären Nitromesitylens mit 5 Th. Salpetersäure spec. Gew. 1.47 behandelt wird, so bildet sich hauptsächlich eine Substanz, welche bei langsamem Verdampfen aus Benzol in groben, gelblichen (monoklinen?) Octaëdern krystallisirt und bei 85.5—86° schmilzt. Der Analyse zufolge kommt diesem Körper die Zusammensetzung $C_9H_{10}(NO_2)_2$ zu.

Analyse: Ber. für $C_9H_{10}(NO_2)_2$.

Procente: C 51.43, H 4.76, N 13.3.

Gef. » » 51.42, » 5.04, » 13.6.

Diese Dinitroverbindung löst sich recht langsam in kohlensauren Alkalien, dagegen sehr leicht in Aetzalkalien, orangerothe Salze bildend. Letztere geben die für Nitroverbindungen charakteristische scharfe Reaction mit Eisenchlorid. Von Kaliumpermanganat wird die Alkalilösung der Dinitroverbindung zu Orthonitromesitylensäure oxydirt.

Die Salpetersäure verwandelt somit unter den angezeigten Bedingungen das primäre Nitromesitylen (*m*-*m*-Xylylnitromethan) hauptsächlich in Orthonitro-primäres-Nitromesitylen (*o*-nitro-*m*-*m*-Xylylnitromethan):

$$C_6H_2(\overset{1.3}{CH_3})_2(\overset{4}{NO_2})(\overset{5}{CH_2NO_2}).$$

Bei anhaltendem Durchleiten von Kohlensäure scheidet sich aus dem Alkalisalz eine Dinitroverbindung aus, welche die angegebenen Eigenschaften besitzt. Von verdünnter Schwefelsäure wird bei Abkühlung aus dem Salz ein Körper gefällt, der in Aether- etc. Lösung mit Eisenchlorid reagirt.

Bei Behandlung des primären Mononitromesitylens mit reiner Salpetersäure in grossem Ueberschuss (7 Th. Nitroverbindung und 130 Th. Salpetersäure) resultirt eine Mischung krystallinischer Nitroverbindungen, in welchen sich das eben beschriebene Dinitromesitylen nicht nachweisen liess. Mittels Krystallisation aus heissem Alkohol gelang es mir, aus dieser Mischung zwei Körper zu isoliren. Den bei weitem grössten Theil bildete eine Substanz, welche in kaltem Alkohol schwer löslich ist; die andere Substanz dagegen löst sich

darin bedeutend leichter. Die erste Verbindung krystallisirt aus heissem Alkohol in groben Täfelchen oder flachen Nadeln und schmilzt bei 117.5—118.5°; die zweite konnte bisher in vollkommen reinem Zustand noch nicht dargestellt werden; vorläufig schwankt der Schmelzpunkt zwischen 69—73°. Die Analyse ergab für beide die Zusammensetzung $C_9H_9(NO_2)_3$.

Analyse: Ber. für $C_9H_9(NO_2)_3$. Proc.: C 42.35, H 3.53, N 16.07.
Gef. für die Substanz mit Schmp. 117.5—118.5° Proc.: » 42.70, » 3.27, » 16.40.
69—73° » » — » — » 15.53.

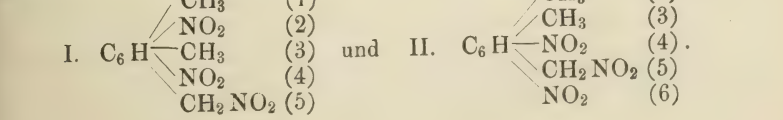
Beide Körper, etwas über den Schmelzpunkt hinaus erwärmt, nehmen eine braune Färbung an; hierbei werden Gase ausgeschieden. Mit Aetzalkalien, desgleichen (langsamer) mit kohlensauren Alkalien bilden sie ziemlich leicht rothe Salze; nur fehlt im letzteren Falle die Ausscheidung der Kohlensäure. Das Natronsalz liefert gute Krystalle; mit Eisenchlorid bilden die Alkalisalze der beiden Verbindungen einen intensiv rothen Niederschlag. Für die Verbindung mit dem Schmelzpunkt bei 117.5—118.5° ist dieser Niederschlag sowohl in Aether als auch in Benzol unlöslich, löst sich dagegen leicht in Schwefelkohlenstoff, wobei die Flüssigkeit intensiv roth gefärbt wird. Der Niederschlag des Eisenoxydsalzes der Trinitroverbindung mit dem Schmelzpunkt bei 69—72° löst sich in allen erwähnten Lösungsmitteln.

Die beiden Trinitroverbindungen mit den bezeichneten Eigenschaften werden durch Kohlensäure aus ihren Salzlösungen allmählich gefällt. Dieselben Verbindungen werden auch von verdünnter Schwefelsäure sogar unter Abkühlung aus ihren Salzen ausgeschieden. Labile Verbindungen gelang es mir bisher nicht aus diesen Salzen zu gewinnen.

Von Kaliumpermanganat werden beide zu den entsprechenden Dinitromesitylensäuren oxydirt. Aus der Verbindung, deren Schmelzpunkt bei 117.5—118.5° liegt, resultirt eine Säure, die bei 209—211° unter Zersetzung schmilzt, während die bei niedrigerer Temperatur schmelzende Nitroverbindung eine Säure liefert, welche gleichfalls unter Zersetzung bereits ungefähr bei 204° flüssig wird. Beide Säuren konnten bisher von mir noch nicht vollkommen rein dargestellt werden.

Analyse: Ber. für $C_8H_7(NO_2)_2CO_2H$. Proc.: C 45.00, H 3.33, N 11.67.
Gef. in der Säure mit Schmp. 209—211° » » — » — » 11.35.
204° » » 44.65, » 2.77, » —

Es ist klar, dass wir es hier mit Trinitroverbindungen zu thun haben, die eine Nitrogruppe in der Seitenkette enthalten. In der Mesitylenreihe sind zwei Isomere solcher Trinitroverbindungen möglich.



In nächster Zukunft soll es unsere Aufgabe sein, festzustellen welcher von unseren Verbindungen die erste und welcher von beiden die zweite Constitutionsformel zukommt.

Um die isomeren Mono- und Dinitromesitylenverbindungen näher zu charakterisiren, wurde deren Verbrennungswärme bestimmt. Es ergab sich Folgendes:

		Schmelzpunkt	Verbrennung auf 1 Gramm
1.	Tertiäres Nitromesitylen, $C_6H_2(CH_3)_3NO_2$	44°	1216 6
2.	Primäres Nitromesitylen, $C_6H_3(CH_3)_2CH_2NO_2$	46—47°	1206 3
3.	Dinitromesitylen, $C_6H(CH_3)_3(NO_2)_2$	86—87°	1186 7
4.	Primäres Dinitromesitylen, $C_6H_2(CH_3)_2^{1.3}(NO_2)^{4}(CH_2NO_2)^{5}$	85.5—86°	1165 8

Die hier mitgetheilten Angaben gestatten uns, folgende Schlüsse zu ziehen.

1. Mononitroverbindungen der fetten Reihe lassen sich gleich den Kohlenwasserstoffen selbst nitriren, nur muss die Temperatur etwas höher sein; die zweite Nitrogruppe ersetzt ebenso wie die erste vorerst das tertiäre Wasserstoffatom.

2. Dinitrodiisoamyl ist vollkommen analog den bereits früher von mir dargestellten Dinitroverbindungen aus der Fettreihe.

3. Mesitylen lässt sich gleichzeitig im Kern sowie in der Seitenkette nitriren. Die verhältnissmässigen Mengen der beiden Nitroproducte hängen von der Concentration der Säure und der Temperatur ab. Dieser Umstand beweist, wie es mir scheinen will, noch einmal die von mir früher aufgestellte Behauptung[1]): »Einen qualitativen Unterschied zwischen der aromatischen und fetten Reihe in Bezug auf die Nitrirung giebt es nicht. Dieser Unterschied existirt nur in den Bedingungen der Reaction für den maximalen Ausgang.«

4. Bei Einwirkung von conc. Salpetersäure auf primäres Mononitromesitylen nimmt die zweite Nitrogruppe in Bezug zur Gruppe CH_2NO_2 meist Orthostellung ein, falls eine freie Metastellung fehlt, d. h. die CH_2NO_2-Gruppe functionirt in diesem Fall wie das Carboxyl: bei Einwirkung von conc. Salpetersäure bildet Mesitylensäure ebenfalls hauptsächlich Orthonitromesitylensäure. Dieselbe Bedeutung der CH_2NO_2-Gruppe wurde bereits früher von Hollemann bei Phenylnitromethan hervorgehoben[2]).

5. Die Alkalisalze der Di- und Trinitromesitylenverbindungen besitzen eine intensiv rothe Farbe und lassen sich sowohl mittels Aetzalkalien als auch kohlensaurer Alkalien (weniger rasch) herstellen.

[1]) Journal d. russ. Phys.-Chem. Ges. 1894, 86.

[2]) Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas 14, 121.

Die Farbe der Alkalisalze der Polynitroverbindungen bildet wahrscheinlich ein allgemeines charakteristisches Merkmal derselben (wie bei den Salzen von Nitrolsäuren), ein Umstand, auf den bei Nitrophenylnitromethan auch Hollemann[1]) aufmerksam macht.

6. Die Verbrennungswärmen (somit auch die Bildungswärmen) der isomeren Nitromesitylene stabiler Form — des aromatischen sowie des fetten Typus — sind, wenn auch nicht vollkommen identisch, doch einander so nahe, dass hiermit noch einmal die gleiche Constitution der Nitrogruppe in beiden Reihen bestätigt wird. Die kleinen Unterschiede rühren offenbar von der verschiedenen Natur des Radicals her, welches unmittelbar mit der Nitrogruppe verbunden ist. Es wäre gewiss von Interesse, an einer grossen Anzahl von Beispielen festzustellen, ob diese Unterschiede, wie in unserm Fall, stets nur in eine Richtung fallen. Sollte dies der Fall sein, so wäre es interessant, einen Zusammenhang aufzusuchen zwischen diesen Differenzen einerseits und den Entstehungsbedingungen der Nitroverbindungen andrerseits.

Die Untersuchung des Nitrirungsprocesses verschiedener Verbindungen mittels Salpetersäure, sowie die Untersuchung aller von mir hier bezeichneten Körper, wird fortgesetzt.

Moskau, 15. Juli 1896. Universitäts-Laboratorium.

412. A. Töhl und A. Nahke: Ueber Dithienylphenylmethan und einige Nitroderivate.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 15. August.)

Durch Condensation von Benzhydrol mit Thiophen durch Phosphorpentoxyd ist von Victor Meyer das dem Triphenylmethan entsprechende Diphenylthienylmethan[2]), $(C_6H_5)_2(C_4H_3S)CH$ dargestellt worden, während das Bittermandelöl mit Thiophen durch Eisessig und Schwefelsäure einen tiefblauen, in den meisten Lösungsmitteln unlöslichen Farbstoff lieferte[3]).

Das Dithienylphenylmethan, $(C_4H_3S)_2(C_6H_5)CH$

erhält man ziemlich glatt auf folgende Weise:

17 g Thiophen (2 Mol.) und 10 g Benzaldehyd (1 Mol.), vermischt mit 50 ccm Petroläther, werden mit 20 g Phosphorpentoxyd einige Stunden am Rückflusskühler stehen gelassen. Nach beendeter Reaction

[1]) Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas 14, 121.

[2]) Die Thiophengruppe von Victor Meyer, Braunschweig 1888, Seite 68.

[3]) Daselbst, Seite 26.

und Zusatz von Wasser wird das Gemisch einige Male mit Petroläther ausgeschüttelt und die mit Natronlauge gewaschene und mit Chlorcalcium getrocknete Petrolätherlösung fractionirt. Die krystallinisch erstarrende Fraction wird in wenig siedendem Alkohol gelöst und die Lösung von den nach geringer Abkühlung sich ausscheidenden dunklen Oeltropfen abgegossen. Hierauf wird der das Dithienylphenylmethan enthaltenden Lösung soviel Aether zugesetzt, dass beim Erkalten eine Abscheidung von Oeltropfen nicht mehr erfolgt. Das bald auskrystallisirende Dithienylphenylmethan bildet, aus heissem Alkohol umkrystallisirt, farblose Nadeln, die zwischen 74 und 75° schmelzen.

Mit Isatin und Schwefelsäure giebt es eine braunrothe, beim Erwärmen grün werdende Färbung, die beim Verdünnen mit Wasser vorübergehend violet wird.

Analyse: Ber. Procente: C 70.31, H 4.69, S 25.00.
Gef. » » 70.59, » 5.00, » 25.85.

Derselbe Körper wurde auch erhalten, allerdings in geringerer Menge:

1. Durch mehrstündiges Erhitzen von Benzaldehyd und Thiophen im Rohr auf 100°.

2. Aus Benzaldehyd und Thiophen durch Erhitzen mit Chlorzink am Rückflusskühler.

3. Durch kurz andauernde Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf ein Gemenge von Benzaldehyd und Thiophen.

4. Aus Benzalchlorid und Thiophen mittels Aluminiumchlorid.

Die Darstellung des

Dithienyl-*m*-nitrophenylmethans, $(C_4H_3S)_2(C_6H_4 . NO_2)CH$

gelang am besten auf folgende Weise:

60 g Phosphorpentoxyd werden mit 30 g Thiophen, 20 g wasserfreiem Aether und 100 g trocknem Chloroform übergossen und 26 g Metanitrobenzaldehyd hinzugefügt. Nach dem Durchrühren wird am Rückflusskühler bis zum schwachen Sieden erwärmt, um die Reaction einzuleiten. Man lässt nun einen Tag stehen, und zwar ohne umzurühren, da sonst das Phosphorpentoxyd sich zusammenballt. Nach dem Zusatz von Wasser zu dem Reactionsgemisch wird mit Chloroform ausgeschüttelt und die Chloroformlösung durch längeres Schütteln mit Natriumbisulfitlösung von unangegriffenem Nitrobenzaldehyd befreit. Das nach Abdampfen des Chloroforms zurückleibende dunkle Oel wird mehrmals mit einem Gemisch von 50 ccm Alkohol und 30 ccm Wasser ausgekocht. Beim Erkalten der so erhaltenen weingeistigen Lösungen krystallisirt das Dithienyl-*m*-nitrophenylmethan in blättrigen Krystallen aus.

Das beim Auskochen des dunklen Oeles mit verdünntem Alkohol zurückbleibende Harz wird in wenig Chloroform gelöst und diese

Lösung mit Petroläther geschüttelt und vom ausgeschiedenen Harze abgegossen. Dieses Verfahren wird noch 2—3 Mal wiederholt und das nach Verdampfen des Petroläthers zurückbleibende Oel wieder, wie oben beschrieben, mit Alkohol und Wasser ausgekocht. Den alkoholischen Lösungen werden nach Beginn der Krystallisation auf 80 ccm noch 10 ccm Wasser zugesetzt, um möglichst vollständige Ausscheidung zu bewirken.

Auf diese Weise wurden aus 30 g Thiophen 31 g reines Product erhalten, die Theorie verlangt 54 g.

Das Dithienyl-*m*-nitrophenylmethan krystallisirt aus Petroläther in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen und schmilzt bei 72—73°.

Der Körper reagirt mit rauchender Salpetersäure sehr heftig unter Bräunung. Für die Schwefelbestimmung genügte ein 7-stündiges Erhitzen mit Salpetersäure auf 180° nicht, es blieb nach Abdampfen der Salpetersäure ein gelbliches Oel zurück, welches krystallinisch erstarrte; der Schmelzpunkt dieses Körpers, der sich in alkoholischem Kali mit violetrother Farbe löste, war 105°.

Durch 12-stündiges Erhitzen mit Salpetersäure auf 220° gelang die Analyse.

Ber. Procente: S 21.26, N 4.65.
Gef. » » 20.49, » 4.58.

Wie beim *m*-Nitrobenzaldehyd gelang auch bei der *o*- und *p*-Verbindung die Condensation mit Thiophen, wenn auch die Ausbeute eine etwas geringere war.

Das Dithienyl-*o*-nitrophenylmethan

krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, welche bei 84° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: S 21.26.
Gef. » » 21.21.

Das Dithienyl-*p*-nitrophenylmethan

wurde aus Aether in weissen zu Büscheln vereinigten Nadeln erhalten. Der Schmelzpunkt ist 89—90°.

Analyse: Ber. Procente: S 21.26.
Gef. » » 21.65.

Versuche der Sulfonirung und weiteren Nitrirung dieser drei Dithienylnitrophenylmethane sind bereits angestellt und lassen die erhaltenen Resultate auf Erfolg hoffen.

413. Heinrich Goldschmidt: Untersuchungen über die Esterbildung.

(Eingegangen am 13. August.)

In einer früheren Mittheilung[1]) habe ich die Ansicht ausgesprochen, dass die Beschleunigung, welche die Esterbildung durch Zusatz stärkerer Säuren zu der Lösung der zu esterificirenden Säure in Alkohol erfährt, durch die Anwesenheit von Wasserstoffionen bedingt wird. Um dies durch neue Versuche weiter zu bestätigen, habe ich die

Verminderung der beschleunigenden Wirkung des Katalysators durch Zusatz gleichioniger Elektrolyten

studirt. Gerade so, wie die invertirende Wirkung schwächerer Säuren durch Zusatz von Salzen dieser Säuren herabgesetzt wird, weil hierdurch die Dissociation der Säure zurückgedrängt wird, so muss auch beim Arbeiten in alkoholischer Lösung die Esterificirung verlangsamt werden, wenn die als Katalysator wirkende Säure in Gegenwart eines ihrer Salze einwirkt. Um dies zu prüfen, wurde die Esterificirung der Phenylessigsäure durch Aethylalkohol unter Anwendung von Pikrinsäure mit und ohne Zusatz von pikrinsaurem *p*-Toluidin untersucht. Die Versuchsanordnung war dieselbe, wie ich sie in der oben citirten Abhandlung beschrieben habe. Abgemessene Mengen titrirter alkoholischer Lösungen von Phenylessigsäure, Pikrinsäure und und pikrinsaurem *p*-Toluidin (dieses lässt sich wie die freie Säure mit Baryt und Phenolphtaleïn titriren) wurden in einem 50 ccm fassenden Maasskolben gemengt, dann wurde mit Alkohol zur Marke aufgefüllt und die Mischung in gut verschliessbare Kölbchen gebracht, die in einem Wasserbadthermostaten auf 35° erwärmt wurden. Das allmähliche Verschwinden der Phenylessigsäure wurde durch Titration herausgenommener Proben bestimmt. Die Berechnung erfolgte wieder nach der Formel

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a - x}.$$

Die Lösungen waren in Bezug auf Phenylessigsäure 0.2372 normal, so dass zur Neutralisirung der in 5 ccm enthaltenen Menge Phenylessigsäure 11.86 ccm $^1/_{10}$ norm. Barytlösung erforderlich waren. In obiger Gleichung ist demnach für a 11.86 einzusetzen. Die Normalität der Pikrinsäure in dem Gemenge betrug stets 0.0099. Bei Versuch 1 waren nur Phenylessigsäure und Pikrinsäure im Alkohol gelöst, bei Versuch 2 und 3 ausserdem pikrinsaures *p*-Toluidin anwesend und zwar bei Versuch 2 0.0103 normal, bei Versuch 3 0.0206 normal.

[1]) Diese Berichte 28, 3218.

Versuch 1.

t in Stunden	a — x	k
2.3	10.73	0.0187
16.3	6.37	0.0166
21.9	5.39	0.0156
42.1	2.70	0.0152
65.0	1.31	0.0147

Versuch 2.

t in Stunden	a — x	k
16.3	8.59	0.0086
41.2	5.24	0.0086
64.8	3.43	0.0083
88.4	2.10	0.0085
113.0	1.42	0.0082

Versuch 3.

t in Stunden	a — x	k
18.2	8.79	0.0072
41.6	6.02	0.0071
65.3	4.18	0.0069
90.4	2.83	0.0069
118.3	1.96	0.0066

Bei der ersten Versuchsreihe fällt das continuirliche Sinken der k-Werthe auf. Dies rührt von der Wirkung des entstandenen Wassers auf den Katalysator her. Ich werde die Versuche, die ich hierüber angestellt habe und die noch nicht völlig abgeschlossen sind, später mittheilen. Als die wahrscheinlichste Zahl für die Constante ist die im Anfang gefundene, 0.0187, anzunehmen. Bei den Versuchen mit Zusatz von pikrinsaurem Toluidin nehmen die k-Werthe viel weniger ab. Dies dürfte wohl seinen Grund darin haben, dass mit der fortschreitenden Wasserbildung eine theilweise Spaltung des Pikrats in Toluidin und freie Säure Hand in Hand geht. Dadurch wird die Menge des Katalysators vergrössert und die Verringerung seiner Wirksamkeit durch die Anwesenheit des Wassers zum Theil compensirt.

Fasst man die Resultate zusammen, so hat man für die Esterificirung der Phenylessigsäure in äthylalkoholischer Lösung bei 35° folgende Constanten:

	k
0.01 norm. Pikrinsäure	0.0187
0.01 » » + 0.01 norm. pikrinsaures *p*-Toluidin	0.0086
0.01 » » + 0.02 » » »	0.0072

Die Geschwindigkeit der Esterbildung wird also durch den Zusatz eines Salzes, das von der als Katalysator wirkenden Säure derivirt, stark herabgemindert, und zwar um so stärker, je grösser die Concentration des Salzes ist. Damit ist ein neuer Beweis dafür geliefert, dass die katalytische Wirkung der Säuren bei der Esterbildung durch die Wasserstoffionen bedingt ist.

Eine Berechnung der Geschwindigkeitserniedrigung ist zur Zei noch nicht möglich, da weder der Dissociationsgrad der Pikrinsäur in alkoholischer Lösung, noch der des pikrinsauren *p*-Toluidins unte denselben Verhältnissen bekannt ist. Noch sei erwähnt, dass ich auch geprüft habe, ob pikrinsaures *p*-Toluidin bei Abwesenheit vo Pikrinsäure die Veresterung der Phenylessigsäure beschleunigen kann Es zeigte sich auch wirklich, dass eine 0.01 norm. Lösung des Salze bei 35° eine Esterbildung hervorruft, wohl in Folge einer partiellen Spaltung in Säure und Basis, doch ist die Geschwindigkeit eine s kleine, dass sie gegenüber der durch die 0.01 norm. Pikrinsäure be wirkten nicht in Betracht fällt.

Die directe Esterbildung, ein Fall von Autokatalyse.

Ueber directe Esterbildung (ohne Zusatz einer als Katalysator wirkenden Säure) sind schon mehrfach Untersuchungen ausgeführt worden, doch hat man meist, um eine bequem messbare Geschwindigkeit zu erhalten, bei höheren Temperaturen gearbeitet. Nun habe ich die Beobachtung gemacht, dass eine alkoholische Lösung von Trichloressigsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur nach wenigen Tagen merkliche Mengen von Trichloressigsäureäthylester enthält. Darum habe ich diese Säure als ein geeignetes Beispiel zum Studium der directen Esterificirung gewählt. Die Versuchsanordnung war dieselbe wie bei den früheren Versuchen, nur musste die Titration der Säure statt mit Barytwasser, mit $^1/_{10}$ norm. Ammoniak vorgenommen werden, denn der Trichloressigsäureester wird so schnell verseift, dass man mit Barytwasser nicht arbeiten kann. Als Indicator diente eine Auflösung von gereinigtem Lakmus. Die Versuche wurden bei 25° vorgenommen. Zur Anwendung kamen drei verschiedene Concentrationen. Im Folgenden gebe ich die erhaltenen Resultate und die nach der Formel für die monomolekulare Reaction berechneten Werthe für k. Unter a ist die Anzahl der Cubikcentimeter Ammoniak zu verstehen, die zur Neutralisirung von 5 ccm der Lösung nöthig waren.

Normalität der Trichloressigsäure = 0.2412.
a = 12.06.

t in Stunden	a − x	$\frac{1}{t}\log\frac{a}{a-x}$	$\frac{1}{t}\cdot\frac{x}{(a-x)\,a}$
47.8	11.18	0.000685	0.00676
118	10.24	0.000601	0.00626
191	9.24	0.000605	0.00663
291	8.30	0.000557	0.00648
407.5	7.50	0.000506	0.00618
554	6.58	0.000475	0.00622
672	6.07	0.000444	0.00605

Normalität der Trichloressigsäure = 0.5208.
a = 26.04.

t in Stunden	a — x	$\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$	$\frac{1}{t} \cdot \frac{x}{(a-x)\,a}$
24.8	23.92	0.00148	0.00689
51.1	22.17	0.00137	0.00657
72	20.68	0 00139	0.00687
120.5	18.39	0.00125	0.00662
168.5	16.45	0.00118	0.00666
240	14.41	0.00107	0.00643
313	12.93	0.00097	0.00622
408	11.53	0.00087	0.00593

Normalität der Trichloressigsäure = 0.7614.
a = 38.07.

t in Stunden	a — x	$\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$	$\frac{1}{t} \cdot \frac{a}{(a-x)\,a}$
19	34.39	0.00232	0.00739
43.4	30.81	0.00212	0.00713
67.4	27.93	0.00200	0.00704
115	23.76	0.00178	0.00688
186.6	20.18	0.00148	0.00624
236	18.24	0.00136	0.00605
336	15.80	0.00114	0.00552
452.5	14.26	0.00097	0.00485

Normalität der Trichloressigsäure = 0.7652.
a = 38.26.

t in Stunden	a — x	$\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$	$\frac{1}{t} \cdot \frac{x}{(a-x)\,a}$
23.5	33.73	0.00233	0.00747
46.5	30.43	0.00214	0.00727
75.2	27.00	0.00201	0.00725
119	23.57	0.00177	0.00684
168	20.94	0.00156	0.00643
216	18.56	0.00145	0.00642
268.5	17.22	0.00120	0.00604

Bei Betrachtung der Werthe für $\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$ fällt zunächst auf, dass dieselben nicht constant sind, sondern in allen Versuchsreihen sehr stark abnehmen. Dies könnte aber immerhin auf irgendwelche Störungen, wie sie bei Geschwindigkeitsmessungen häufig auftreten, zurückzuführen sein, und man brauchte darin noch keinen zwingenden

Grund zu sehen, die directe Esterbildung bei Anwesenheit eines grossen Alkoholüberschusses für eine andere als eine monomolekulare Reaction anzusehen. Dass aber die Constanten, die man beim Arbeiten mit verschiedenen Concentrationen findet, so stark von einander differiren und mit wachsender Concentration immer grösser werden, zeigt auf das Deutlichste, dass die Esterbildung anders aufgefasst werden muss. Es ist ja für die monomolekulare Reaction charakteristisch, dass die in der Zeiteinheit umgesetzte Menge von der Concentration des sich umsetzenden Körpers unabhängig ist. Vergleicht man die Constanten, die sich für die ersten Zeitintervalle ergeben, so sieht man, dass sie ziemlich scharf den Concentrationen proportional sind, und schon dies deutet darauf hin, dass eine bimolekulare Reaction vorliegt. Noch deutlicher tritt dies hervor, wenn man die Versuchsergebnisse nach einer der Methoden untersucht, die die Zahl der Moleküle, welche sich an einer Reaction betheiligen, zu finden ermöglichen.

Van't Hoff[1]) hat zuerst gezeigt, dass man die Anzahl der an der Reaction betheiligten Moleküle n finden kann, wenn man die Reactionsgeschwindigkeit in zwei Versuchsreihen unter Anwendung zweier verschiedener Concentrationen C_1 und C_2 bestimmt. Er kommt zu der Formel:

$$n = \frac{\log\left(\frac{dC_1}{dt} : \frac{dC_2}{dt}\right)}{\log(C_1 : C_2)}.$$

Für $\frac{dC_1}{dt}$ und $\frac{dC_2}{dt}$ kann man das Verhältniss der Concentrationsabnahmen in dem ersten Zeitintervall zur Zeit einsetzen, für C_1 und C_2 die Mittelwerthe aus den Anfangsconcentrationen und den Concentrationen nach dem ersten Zeitintervall. Nimmt man in unserem Fall die ersten Intervalle der ersten zwei Versuchsreihen, so ist $\frac{dC_1}{dt_1}$ dann $\frac{2.12}{24.8}$, $\frac{dC_2}{dt_2}$ ist $\frac{0.88}{47.6}$, C_1 ist 24.98, C_2 ist 11.62. Man findet dann

$$n = \frac{\log(0.0855 : 0.0185)}{\log(24.98 : 11.62)} = 2.01.$$

Aehnliche Resultate erhält man, wenn man den ersten Werth der ersten oder zweiten Versuchsreihe mit den ersten Werthen der dritten oder vierten Reihe combinirt.

Eine etwas andere Formel zur Auffindung der Molekülzahl n hat A. A. Noyes[2]) entwickelt. Die Formel lautet:

$$n = 1 + \frac{\log(t_1 : t_2)}{\log(C_2' : C_1')}.$$

[1]) E. Cohen, Studien zur chem. Dynamik, S. 105.
[2]) l. c., S. 106.

Sind C_1 und C_2 die Anfangsconcentrationen, so bedeuten C_1' und C_2' die nach den Zeiten t_1 und t_2 beobachteten Concentrationen, die beide derselbe Bruchtheil der zugehörigen Anfangsconcentration sein müssen. Ist z. B. C_1' die Hälfte von C_1, so muss C_2' so gewählt werden, dass es die Hälfte von C_2 beträgt. Vergleicht man die erste und die zweite Versuchsreihe, so findet man, dass in der ersten nach 672 Stunden ($C_1' = 6.07$) und in der zweiten nach 313 Stunden ($C_2' = 12.93$) ziemlich genau die Hälfte der Säure umgesetzt ist. Man findet dann

$$n = 1 + \frac{\log (672 : 313)}{\log (12.93 : 6.07)} = 1.99.$$

Aehnliche Resultate ergeben sich, wenn man andere, einander entsprechende Werthe aus den verschiedenen Versuchsreihen mit einander combinirt.

Die Esterbildung ist demnach für diesen Fall unzweideutig als eine bimolekulare Reaction erkannt worden, und es handelt sich nun darum, zu erklären, wie eine solche hier möglich sein kann. Eine solche Erklärung findet sich, wenn man die Annahme macht, dass die Esterbildung durch Autokatalyse vor sich geht, d. h., dass die Wirkung der Säure auf den Alkohol unter dem Einfluss der von dem elektrolytisch dissociirten Antheil der Säure herrührenden Wasserstoffionen erfolgt. Hier liegt ein ähnlicher Fall vor, wie bei dem Uebergang von in Wasser gelösten Oxysäuren in Lactone, welche Reaction in Hinsicht auf ihre Geschwindigkeit von Henry[1]) untersucht worden ist.

Wenn man die Esterificirung unter Zusatz einer starken Säure ausführt, so ist die Geschwindigkeit der Umsetzung durch die Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = (a - x)\, c\, m\, K \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

gegeben, worin c die Concentration des Katalysators, m der Dissociationsgrad desselben und c m also die Concentration der Wasserstoffionen bedeutet. K ist die Geschwindigkeitsconstante für c m gleich eins. Hat man es aber mit einer Autokatalyse zu thun, so ist die Concentration der Wasserstoffionen gleich dem Product aus der jeweilig vorhandenen Concentration der Säure, a — x, mit m, dem Dissociationsgrad der Säure, sodass man also zur Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = (a - x)^2\, m\, K \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

gelangt.

Der Dissociationsgrad, m, ist bei einer schwachen Säure jedenfalls nicht constant, sondern wird mit zunehmender Verdünnung wachsen. Indessen erfolgt die Zunahme der elektrolytischen Dissociation in alkoholischen Lösungen nicht so rasch, als in wässrigen, wie dies

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 10, 116.

aus später mitzutheilenden Versuchen hervorgeht. Man kann daher, besonders wenn es sich um nicht zu grosse Concentrationsänderungen handelt, m constant setzen, ohne einen erheblichen Fehler zu begehen. Integrirt man dann die Gleichung (2), setzt man mK gleich k und macht man die Anfangsbedingung, dass für t gleich null auch x gleich null ist, so erhält man

$$k = \frac{1}{t} \frac{x}{(a - x)\,a} \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (3).$$

Dies ist aber die Gleichung für die bimolekulare Reaction. Berechnet man nach dieser Formel die Versuchsergebnisse, wobei für x und a — x die Anzahl Cubikcentimeter eingesetzt werden, während für a die Normalität der Säurelösung genommen ist, so erhält man die in den vierten Colonnen der Tabellen stehenden Werthe. Bei den schwächeren Concentrationen (0.2412 und 0.5208) stimmen die Werthe in beiden Reihen fast völlig überein. Man bemerkt indessen, dass die Constanten langsam abnehmen. Dies dürfte auf der Veränderung des Mediums, Verschwinden der Säure einerseits, Auftreten des Esters und vor Allem von Wasser andrerseits beruhen. Dafür scheint mir auch der Umstand zu sprechen, dass bei der stärksten Concentration (0.7614, resp. 0.7652) die Constante im Anfang etwas grösser ist, als bei den schwächeren und hier auch erheblich rascher abnimmt. Jedenfalls ist die Uebereinstimmung eine viel bessere, als die beim Rechnen mit der monomolekularen Formel erzielte.[1])

Der Nachweis, dass die directe Esterbildung als Autokatalyse zu betrachten ist, bietet nach verschiedenen Richtungen hin ein gewisses Interesse. So erklärt es sich nun z. B., warum in alkoholischen Salzsäurelösungen von starker Concentration die Chloräthylbildung mit deutlich merklicher Geschwindigkeit vor sich geht, während doch schwächere Salzsäurelösungen ihren Titer selbst nach sehr langer Zeit kaum verändern. In theoretischer Hinsicht dürfte das Hauptergebniss darin liegen, dass der Unterschied zwischen der directen und der indirecten (durch Zusatz einer stärkeren Säure beschleunigten) Esterbildung verschwindet. In beiden Fällen handelt es sich um die Reaction zwischen Säure und Alkohol unter Vermittlung von Wasserstoffionen. Während bei der indirecten Esterbildung die Concentration der Wasserstoffionen constant bleibt, denn die von der zu veresternden Säure herrührenden kommen in Folge des Rückgangs der Dissociation durch den Zusatz nicht in Betracht, ist bei der directen Reaction die Concentration des Katalysators variabel. Alle die Erklärungen, die man für die Wirkung der zugesetzten starken Säure aufzustellen für nöthig fand, wie »wasserentziehende Wirkung«, intermediäre Bildung eines Säurechlorids, An-

[1]) Vielleicht steht das abnorme Verhalten der concentrirteren Lösungen mit dem Auftreten von Doppelmolekülen zusammen. Vergl. darüber Nernst und Hohmann, Zeitschr. f. physikalische Chemie 11, 352.

lagerung und Wiederabspaltung von Salzsäure dürften dadurch hinfällig werden.

Wenn man die früheren Arbeiten über Esterbildung durchgeht, so macht man die Wahrnehmung, dass darin schon Beobachtungen enthalten sind, die bei richtiger Interpretation zur Annahme der Autokatalyse bei der directen Esterbildung hätten führen müssen. E. Petersen[1]) hat in seiner Arbeit »die Reactionsgeschwindigkeit bei der Methylesterbildung«, die trotz der unrichtigen, von ihm selbst nun verlassenen Vorstellung von der Wirksamkeit der Salzsäure durch die grosse Sorgfalt der Ausführung ihren Werth behält, auch einige Fälle der directen Esterbildung untersucht. Bleibt man bei den einbasischen Säuren, so findet man bei den Versuchen mit Ameisensäure bei 66° und bei denen mit Glycolsäure bei 100°, dass die nach der Formel für die monomolekulare Reaction berechneten Constanten je nach der angewandten Concentration verschieden ausfallen, rechnet man hingegen nach der Formel für die bimolekulare Reaction, so tritt eine gute Uebereinstimmung hervor. Ich gebe hier die erwähnten Versuche mit Ameisensäure, nach beiden Formeln berechnet, wieder:

Normalität der Ameisensäure = 0.2
a = 29.6.

t in Minuten	a — x	$\frac{1}{t} \log_e \frac{a}{a-x}$	$\frac{1}{t} \frac{x}{(a-x)a}$
20	24.6	0.0093	0.051
37	21.2	0.0090	0.054
53	19.0	0.0084	0.053
77	16.3	0.0078	0.053

Normalität der Ameisensäure = 0.1
a = 32.45.

t in Minuten	a — x	$\frac{1}{t} \log_e \frac{a}{a-x}$	$\frac{1}{t} \frac{x}{(a-x)a}$
15	29.7	0.0059	0.062
33	27.15	0.0054	0.059
53	25.85	0.0043	0.048
70	24.1	0.0043	0.050

Die Constanten differiren beim Rechnen nach der Formel für die bimolekulare Reaction in den einzelnen Versuchen wenig. Vor Allem ergeben sie sich unabhängig von der Concentration als nahezu gleich (0.053 bei der 0.2 normalen, 0.055 bei der 0.1 normalen Lösung im

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 16, 385.

Mittel). Die Formel für die monomolekulare Reaction ergiebt hingegen für die stärkere Lösung 0.0093 als Anfangswerth, für die schwächere 0.0059. Auch nehmen die nach dieser Formel berechneten Werthe mit der Zeit ziemlich stark ab. Demnach scheinen mir auch E. Petersen's Versuche für die Annahme der Autokatalyse beweisend zu sein.

Amsterdam, Universitätslaboratorium.

---

414. Richard Willstätter: Ueber ein Isomeres des Cocaïns.

[Fünfte[1]) Mittheilung über »Ketone der Tropingruppe«.]

[Aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 11. August.)

Aus dem Tropinon, dem bei gemässigter Oxydation von Tropin entstehenden Keton, lässt sich auf dem Wege der Blausäureanlagerung eine Reihe von Verbindungen darstellen, welche isomer sind mit den Spaltungsproducten des Cocaïns und mit diesem Alkaloïd selbst.

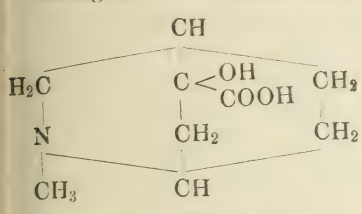
Das in einer früheren Mittheilung beschriebene Tropinoncyanhydrin[2]) liefert nämlich bei der Verseifung eine wohlkrystallisirte, neutral reagirende Verbindung, welche die Zusammensetzung des Ecgonins ($C_9H_{15}NO_3$) besitzt und im Gegensatz zu diesem das Carboxyl und Hydroxyl an das nämliche Kohlenstoffatom gebunden enthält. Für dieses Ecgoninisomere habe ich die Bezeichnung »α-Ecgonin« vorgeschlagen; in gleicher Weise (mittels der Cocaïnnomenclatur unter Voransetzung des Buchstabens »α«) mögen nun die davon abgeleiteten Derivate bezeichnet werden, um die Analogie mit dem Cocaïn und seinen Spaltungsproducten auszudrücken und gleichzeitig den Unterschied in der Constitution anzudeuten.

Aus dem α-Ecgonin wurden durch Esterificirung und Benzoylirung mit Hülfe der Methoden, welche C. Liebermann und F. Giesel[3]) sowie A. Einhorn und O. Klein[4]) zum Aufbau des Cocaïns aus seinen Spaltungsproducten gedient haben, α-Ecgoninmethylester, Benzoyl-α-Ecgonin und α-Cocaïn dargestellt, ausgezeichnet krystallisirende Verbindungen, welche in vieler Hinsicht mit den entsprechenden Substanzen der Cocaïnreihe Aehnlichkeit zeigen. Die anästhetische Wirkung des Cocaïns scheint aber dem neuen Isomeren völlig zu fehlen.

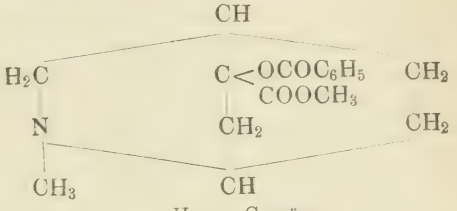
---

[1]) Die vier ersten Abhandlungen: Diese Berichte **29**, 393, 936, 1575, 1636.
[2]) Diese Berichte **29**, 1575. [3]) Diese Berichte **21**, 3196.
[4]) Diese Berichte **21**, 3335.

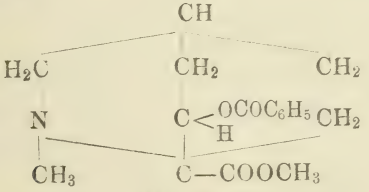
Den aus Tropin synthetisch gebildeten Analogen von Ecgonin und Cocaïn kommen die folgenden Constitutionsformeln (I und II) zu, welchen ich die von A. Einhorn und Y. Tahara[1]) vorgeschlagene Cocaïnformel (III) gegenüberstelle:



I. α-Ecgonin



II. α-Cocaïn



III. Cocaïn.

Es muss indessen erwähnt werden, dass weder bei den Tropinabkömmlingen noch beim Cocaïn die Stellung der Substituenten sicher bekannt ist.

In ihrem chemischen Verhalten lassen das α-Ecgonin und seine Derivate bemerkenswerthe Unterschiede von den Cocaïnspaltungsproducten erkennen. Es war ein wesentliches Ziel dieser Arbeit, die Jodalkylate der α-Cocaïnreihe zu untersuchen und mit den Ecgoninesterjodmethylaten zu vergleichen. Letztere zeigen bekanntlich ebenso wie Anhydroecgoninesterjodmethylat nach den Untersuchungen A. Einhorn's[2]) und seiner Schüler eine interessante Spaltungsreaction; sie zerfallen beim Erwärmen mit wässrigen Alkalien leicht und glatt in Dimethylamin und *p*-Methylendihydrobenzoësäuren. Im Gegensatz hierzu sind in der α-Ecgoningruppe die Jodmethylate, von denen eine grössere Anzahl untersucht wurde und nachfolgend drei beschrieben werden sollen, von auffallender Beständigkeit; das α-Ecgoninmethylesterjodmethylat z. B. erfuhr bei stundenlangem Erhitzen mit Alkalien oder mit Mineralsäuren keine Veränderung, abgesehen von der Verseifung der Estergruppe, mithin gleicht es in seinem Verhalten völlig dem Jodmethylat des Pipecolinsäureäthylesters[3]).

---

[1]) Diese Berichte **26**, 324.

[2]) A. Einhorn u. Y. Tahara, diese Berichte **26**, 324. A. Einhorn u. A. Friedländer, diese Berichte **26**, 1490. A. Einhorn u. R. Willstätter, diese Berichte **27**, 2439; Ann. d. Chem. **280**, 96.

[3]) R. Willstätter, diese Berichte **29**, 389.

Es zeigt sich also deutlich, dass die merkwürdige Labilität des Ecgoninesterjodmethylats nicht auf Rechnung des darin enthaltenen Ringsystems zu setzen ist, sondern durch die Anordnung der Substituenten bedingt wird. Wie geringe Unterschiede in der Zusammensetzung das Verhalten der Jodmethylate beeinflussen, lehrt ja der Vergleich der Jodmethylate von Tropin[1]) und *n*-Methylgranatolin[2]) mit denen des Tropinons[3]) und *n*-Methylgranatonins. Es soll deshalb weiterhin versucht werden, aus dem Cyanhydrin von Tropinon auch ein Isomeres des Anhydroecgonins zu gewinnen, da der Spaltungsversuch bei dem Jodmethylat der ungesättigten Verbindung vielleicht besseren Erfolg haben wird.

Experimenteller Theil.

α-Ecgonin, $C_9H_{15}NO_3$.

Zur Darstellung von α-Ecgonin kann man das Tropinoncyanhydrin durch Behandeln mit conc. Salzsäure verseifen, das Chlorhydrat von beigemengtem Chlorammonium mit Hülfe von absolutem Alkohol befreien und dann mit Silberoxyd zerlegen. Viel empfehlenswerther ist es, das Tropinoncyanhydrin direct in den leicht in reinem Zustand zu isolirenden α-Ecgoninmethylester überzuführen und durch Hydrolyse des Esters das α-Ecgonin zu gewinnen.

Zur Verseifung wird der unten beschriebene Ester in wässriger Lösung mehrere Stunden lang unter Rückfluss gekocht, bis die alkalische Reaction völlig verschwunden ist; hierbei beginnt schon die Ausscheidung des Reactionsproductes, welche beim Concentriren der Lösung auf dem Wasserbade zunimmt und beim Erkalten die Flüssigkeit zu einem Brei seidenglänzender, schneeweisser Krystallblätter erstarren lässt.

Das α-Ecgonin ist in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem schwerer, aber immerhin beträchtlich löslich, in Weingeist schwer, in absolutem Alkohol äusserst schwer löslich, in Aether unlöslich. Durch Zusatz von Alkohol wird der Körper aus wässriger Lösung ausgefällt. In reinem Zustand ist derselbe — ob krystallwasserhaltig oder entwässert — nicht hygroskopisch. Eine frühere, kurze und vorläufige Angabe über α-Ecgonin sei hierdurch ergänzend berichtigt.

Beim Erhitzen im Rohr verliert der Körper sein Krystallwasser unter eigenthümlichem Verknistern; entwässert bräunt sich α-Ecgonin allmählich und schmilzt bei 305° unter Zersetzung.

---

[1]) G. Merling, diese Berichte **14**, 1829; Ann. d. Chem. **216**, 329; diese Berichte, **24**, 3109. A. Ladenburg, diese Berichte **14**, 2126; Ann. d. Chem. **217**. 74.

[2]) G. Ciamician und P. Silber, diese Berichte **26**, 157 und **26**, 2742.

[3]) R. Willstätter, diese Berichte **29**, 395. G. Ciamician und P. Silber, diese Berichte **29**, 491.

Die wässrige Lösung der Substanz reagirt völlig neutral und zeigt schwach süsslich-bitteren Geschmack (viel schwächer als Ecgonin). Die Lösung giebt mit Phosphormolybdänsäure einen gelben, flockigen Niederschlag, dagegen mit Pikrinsäure, Quecksilberchlorid, Gerbsäure und Jodjodkaliumlösung keinen Niederschlag.

Die schwefelsaure Lösung von α-Ecgonin bleibt auf Zusatz eines Tropfens Permanganatlösung stundenlang roth gefärbt.

Für die Analyse wurde die Verbindung aus Wasser umkrystallisirt; sie scheidet sich aus klarer, heiss gesättigter Lösung in Krystallen ab, welche 1 Mol. Wasser enthalten (Bestimmung I und II) und an der Luft allmählich verwittern. Hingegen enthält die aus wässriger Lösung mit absolutem Alkohol ausgefällte (Bestimmung III) oder durch Eindampfen der wässrigen Lösung als Krystallhaut gewonnene, lufttrockene Substanz (Bestimmung IV) nur $^1/_2$ Mol. Wasser. Im Vacuum über Schwefelsäure wird das Krystallwasser nicht vollständig abgegeben, wohl aber bei 130°.

Analyse: Ber. für $C_9H_{15}NO_3 . H_2O$.
Procente: H_2O 8.87.
Gef. » » I. 8.65, II. 8.59.

Ber. für $C_9H_{15}NO_3 . {}^1/_2 H_2O$.
Procente: H_2O 4.64.
Gef. » » III. 4.63, IV. 4.21.

Ber. für $C_9H_{15}NO_3$.
Procente: C 58.38, H 8.11, N 7.57.
Gef. » » 58.07, 58.18, » 8.09, 8.24, » 7.74.

Die Lösung von α-Ecgonin in conc. Schwefelsäure entwickelt bei gelindem Erwärmen Kohlenoxyd, während beim Ecgonin unter gleichen Umständen Wasser abgespalten wird. Bemerkenswerth ist der Unterschied im Verhalten gegen Bleisuperoxyd, worauf Hr. Prof. v. Baeyer[1]) die Güte hatte, mich aufmerksam zu machen; α-Ecgonin spaltet nämlich, im Gegensatz zu Ecgonin, beim Erwärmen mit Bleisuperoxyd und Wasser sofort Kohlensäure ab.

Wie Ecgonin bildet das Isomere mit Säuren Salze, von welchen namentlich das platinchlorwasserstoffsaure und goldchlorwasserstoffsaure charakteristisch sind.

Platindoppelsalz von α-Ecgonin. Versetzt man die salzsaure Lösung von α-Ecgonin mit Platinchlorid, so scheidet sich bald ein aus orangegelben, vierseitigen Täfelchen bestehender Niederschlag aus. Das Salz ist in heissem Wasser sehr leicht, in kaltem schwer löslich, in Alkohol unlöslich; es schmilzt bei 223—224° unter Zersetzung. Beim Umkrystallisiren aus Wasser bildet es Aggregate von Prismen,

[1]) Ueber das Verhalten von α-Oxysäuren gegen Bleisuperoxyd cfr. von Baeyer, diese Berichte 29, 1909 f.

welche bei 105° 4 Mol. Krystallwasser abgeben (ber. H_2O Proc 8.45, gef. 8.60), während das ausgefällte Salz 5 Mol. enthält (ber. H_2O Proc. 10.34, gef. 10.65).

Analyse: Ber. für $(C_9H_{15}NO_3 . HCl)_2PtCl_4$.
Procente: Pt 25.00.
Gef. » » 25.19, 25.12.

Golddoppelsalz. Mit Goldchlorid giebt α-Ecgonin auch in concentrirter Lösung oder auf Alkoholzusatz keinen Niederschlag; das Salz krystallisirt bei langsamem Verdunsten der wässrigen Lösung über Schwefelsäure in bernsteingelben Säulen mit rhombenförmigen Endflächen. Das Golddoppelsalz ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich; beim Erhitzen über 100° erweicht es in Folge des Verlustes von 1 Mol. Krystallwasser und schmilzt bei 183—184° unter Zersetzung.

Analyse: Ber. für $C_9H_{15}NO_3 . HCl . AuCl_3 . H_2O$.
Procente: H_2O 3.32.
Gef. » » 3.42.
Ber. für $C_9H_{15}NO_3 . HCl . AuCl_3$.
Procente: Au 37.60.
Gef. » » 37.65.

α-Ecgoninmethylester, $C_{10}H_{17}NO_3$.

Tropinoncyanhydrin wird in der achtfachen Menge 33procentiger Salzsäure unter Eiskühlung gelöst und die Flüssigkeit nach eintägigem Stehen in der Kälte auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft. Das zurückbleibende Gemenge von α-Ecgoninchlorhydrat und Chlorammonium übergiesst man im Kolben mit der zehnfachen Quantität wasserfreien Methylalkohols und leitet durch die Flüssigkeit unter Erwärmen am Rückflusskühler auf dem Wasserbad eine Stunde lang einen kräftigen Strom Chlorwasserstoff. Wiederum wird die Flüssigkeit nach 24stündigem Stehen eingedunstet, der hinterbleibende Syrup mit wenig Wasser aufgenommen und die wässrige Lösung unter sorgfältiger Kühlung mit Kaliumcarbonat gesättigt. Der entstandene α-Ecgoninmethylester lässt sich nun durch wiederholtes Ausäthern leicht in einer Ausbeute von 80—90 pCt. der Theorie gewinnen.

Aus der mit Kaliumcarbonat getrockneten, concentrirten ätherischen Lösung krystallisirt beim Abkühlen die Hauptmenge des Methylesters in langen, harten, farblosen Prismen und Nadeln, während ein kleiner Rest beim Eindunsten des Filtrats als bald krystallinisch erstarrendes Oel zurückbleibt. Durch Umkrystallisiren aus Aceton oder Essigäther, worin er in der Wärme sehr leicht, kalt schwer löslich ist, erhält man den α-Ecgoninmethylester leicht völlig rein in Bündeln prächtiger farbloser Prismen, welche bei 114° schmelzen.

Analyse[1]): Ber. für $C_{10}H_{17}NO_3$.

Procente: C 60.30, H 8.54, N 7.03.

Gef. » » I. 60.53, II. 60.66, » I. 8.57, II. 8.63, » 7.35.

Der α-Ecgoninmethylester ist in Wasser leicht löslich und zwar mit stark alkalischer Reaction, in Aethyl- und Methylalkohol, sowie in Chloroform spielend leicht, in Benzol ziemlich leicht, in Aether ziemlich schwer (in krystallisirtem Zustande, als Oel sehr leicht), in Ligroïn recht schwer löslich. Im Probirrohr lassen sich kleine Mengen des Esters unzersetzt destilliren.

Das Chlorhydrat der Base ist in Wasser äusserst leicht löslich; die Lösung giebt mit Quecksilberchlorid keinen Niederschlag, mit Jodjodkalium eine ölige Ausscheidung.

Das Pikrat des α-Ecgoninmethylesters ist in siedendem Wasser ziemlich leicht, in kaltem Wasser, sowie in Aethylalkohol auch in der Hitze sehr schwer, in Methylalkohol heiss schwer löslich, kalt fast unlöslich. Aus wässriger Lösung krystallisirt das Pikrat in Rosetten und Blättern, welche aus aneinandergereihten kurzprismatischen Krystallen von matt orangegelber Farbe zusammengesetzt sind, aus methylalkoholischer Lösung in scharf ausgebildeten, durchsichtigen, hellgelben Würfelchen. Schmp. 189—191°.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{20}N_4O_{10}$.

Procente: C 44.86, H 4.67, N 13.08.

Gef. » » 44.59, » 4.87, » 13.40.

Das Platindoppelsalz des α-Ecgoninmethylesters wird auf Zusatz von Platinchlorwasserstoffsäure zur concentrirten Lösung der Base in rothgelben, sechsseitigen Tafeln erhalten. Es ist in Alkohol unlöslich, in heissem Wasser sehr leicht, in kaltem viel schwerer löslich. Beim Umkrystallisiren scheidet es sich aus der heiss gesättigten Lösung in anscheinend rhombischen Tafeln von Briefcouvertform aus, welche 2 Mol. Krystallwasser enthalten, dasselbe bei 105° verlieren und bei 204° unter Zers. schmelzen.

Analyse: Ber. für $(C_{10}H_{17}NO_3 . HCl)_2PtCl_4 . 2H_2O$.

Procente: H_2O 4.27.

Gef. » » 4.72, 4.68.

Ber. für $(C_{10}H_{17}NO_3 . HCl)_2PtCl_4$.

Procente: Pt 24.13.

Gef. » » 24.30, 24.14.

Der goldchlorwasserstoffsaure α-Ecgoninmethylester scheidet sich als Oel ab, das sich bald in ein krystallinisches Aggregat umwandelt. Das Golddoppelsalz ist in Aethyl- und Methylalkohol ungemein leicht, in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich; beim Umkrystallisiren aus warmem Wasser erhält man es durch

[1]) Alle Substanzen, bei welchen besondere Angaben fehlen, sind für die Analyse im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet worden.

möglichst langsames Abkühlen in Form orangegelber, dünner, glän zender Blätter vom Schmp. 95—96°.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{17}NO_3 . HCl . AuCl_3$.

Procente: Au 36.55.

Gef. » » 36.49, 36.58.

α-Ecgoninmethylesterjodmethylat, $C_{10}H_{17}NO_3 . CH_3J$.

Versetzt man die Lösung des Esters in der fünffachen Meng Methylalkohol mit Jodmethyl, so scheiden sich nach kurzer Zei wasserklare Prismen des Additionsproductes aus und kurz darauf er starrt die Flüssigkeit zu einem dichten Brei seidenglänzender Blätter Nachdem die alkalische Reaction verschwunden, das Jodmethyla also quantitativ gebildet ist, wird die ausgeschiedene Krystallmass abgesaugt und aus dem Filtrat noch eine Portion mit Aether ausge fällt. In Wasser ist das Jodmethylat sehr leicht, in heissem Alkoho leicht, in kaltem schwer, in Aceton und Essigäther sehr schwer lös lich. Aus Methylalkohol umkrystallisirt, bildet das Jodmethyla glänzende Nädelchen vom Schmp. 201—202°.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{17}NO_3 . CH_3J$.

Procente: J 37.24.

Gef. » » 36.98.

Bei mehrstündigem Kochen des Jodmethylats in wässriger Lösung bleibt deren Reaction neutral und beim Eindunsten im Vacuum-exsiccator scheidet sich das unveränderte Jodmethylat in grossen quadratischen Tafeln ab.

Beim Erhitzen mit wässrigen Alkalien entwickelt das Jodmethylat im Gegensatz zu Ecgoninesterjodmethylat kein Amin, es erfährt also keine Spaltung; nach stundenlangem Kochen unter Rückfluss wurde die Lösung mit Salzsäure angesäuert und eingedampft. Durch Auslaugen des krystallinischen Rückstandes mit Methylalkohol erhielt ich ein nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel, worin es in der Hitze spielend leicht, kalt schwerer löslich ist, bei 225° unter Zersetzung schmelzendes, dünne, glänzende Blättchen bildendes Jodmethylat, dessen wässrige Lösung Lakmus rötet. Es ist dies das Jodmethylat des α-Ecgonins, entstanden durch Verseifung der Estergruppe des ursprünglichen Jodmethylats.

Analyse: Ber. für $C_9H_{15}NO_3 . CH_3J$.

Procente: J 38.84.

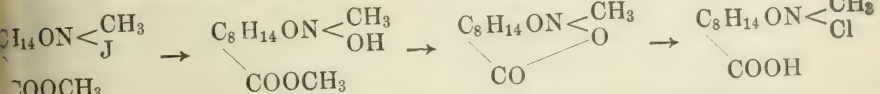
Gef. » » 38.72.

Die nämliche Verbindung bildet sich bei wiederholtem Abdampfen des Esterjodmethylats mit conc. Salzsäure sowie beim Kochen desselben mit Acetylchlorid. Bei der Kalischmelze des Jodmethylats entweicht bei etwa 200° Dimethylamin in Strömen, doch findet in diesem Falle keine glatte Spaltung statt.

Golddoppelsalz des α-Ecgoninmethylesterchlormethylats. Digerirt man das Jodmethylat vom Schmp. 201° mit gefälltem Chlorsilber, so entsteht die Lösung des Chlormethylats, aus welcher sich auf Zusatz von Goldchlorid sofort das entsprechende Golddoppelsalz in hellgelben, glänzenden Blättchen abscheidet. Es ist in heissem Methylalkohol sehr leicht, in kaltem viel schwerer löslich und krystallisirt daraus in schönen, goldgelben, glänzenden Nadeln vom Schmp. 120°. In kaltem Wasser ist das Golddoppelsalz fast unlöslich, in heissem löst es sich, vorher schmelzend, ziemlich leicht auf, um sich beim Erkalten in feinen Blättern wieder abzuscheiden.

Analysen: Ber. für $C_{10}H_{17}NO_3.CH_3Cl.AuCl_3$.
Procente: Au 35.62.
Gef. » » 35.66.

Golddoppelsalz des α-Ecgoninchlormethylats. Zur Darstellung dieses Salzes entjodet man das α-Ecgoninjodmethylat mit Chlorsilber oder das Esterjodmethylat mit frisch gefälltem, gut ausgewaschenem Silberoxyd. In letzterem Falle entsteht eine zunächst stark alkalisch, nach kurzem Stehen aber neutral reagirende Lösung, indem das primär gebildete α-Ecgoninmethylestermethylammoniumhydroxyd allmählich unter Abspaltung von Methylalkohol betaïnisirt wird, entsprechend folgendem Formelausdruck:



Goldchlorid scheidet aus dieser Lösung ein aus flimmernden Blättchen bestehendes Krystallmehl ab. In Aethyl- und Methylalkohol ist dieses Salz sehr leicht löslich; beim Erwärmen mit Wasser löst es sich, meistens findet aber dabei Reduction statt. Schmp. 212° (unter Zersetzung).

Analyse: Ber. für $C_9H_{15}NO_3.CH_3Cl.AuCl_3$.
Procente: Au 36.55.
Gef. » » 36.50.

Benzoyl-α-Ecgonin, $C_9H_{14}NO_3 . COC_6H_5$.

Das Benzoylderivat lässt sich leicht nach der Methode darstellen, welche C. Liebermann und F. Giesel[1]) zur Ueberführung von Ecgonin in Benzoylecgonin ausgearbeitet haben.

1 g α-Ecgonin wurde in concentrirter, wässriger Lösung mit 1.5 g Benzoësäureanhydrid zwei Stunden lang im Wasserbade erwärmt, nach dem Erkalten die gebildete Benzoësäure sowie überschüssiges Anhydrid durch oftmaliges Ausäthern völlig entfernt und das krystallinisch ausgeschiedene Reactionsproduct durch wiederholtes Um-

[1]) Diese Berichte 21, 3196.

krystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. In seinen Löslichkeitsverhältnissen und seinem gesammten Habitus ist das Benzoylderivat dem α-Ecgonin recht ähnlich. Es ist in kaltem Wasser ziemlich leicht, in heissem etwas leichter löslich und bildet oft übersättigte Lösungen. Bei langsamem Auskrystallisiren bildet es kugelige Krystallaggregate, bei rascher Ausscheidung matte Blätter. In Alkohol und Aether ist das Benzoyl-α Ecgonin unlöslich, in verdünnten Säuren sehr leicht löslich; seine wässrige Lösung reagirt neutral. Es enthält $^1/_2$ Mol. Krystallwasser, welches bei 130° vollständig entweicht und schmilzt bei 209° unter Zersetzung.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{19}NO_4 . {}^1/_2 H_2O$.
Procente: H_2O 3.02.
Gef. » » I. 3.13, II. 3.20.
Ber. für $C_{16}H_{19}NO_4$.
Procente: C 66.43, H 6.57, N 4.84.
Gef. » » 66.06, » 6.58, » 4.98.

α-Cocaïn, $C_{17}H_{21}NO_4$.

Die Benzoylirung des α-Ecgoninmethylesters lässt sich am besten mit Hülfe von Benzoylchlorid in Benzollösung durch 4stündiges Erwärmen auf dem Wasserbade am Rückflusskühler ausführen; das Chlorhydrat des α-Cocaïns scheidet sich hierbei als Oel ab. Man fügt dann zur Flüssigkeit Wasser hinzu und hebt die Benzolschicht ab; die wässrige Chlorhydratlösung wird noch mit Aether durchgeschüttelt, dann mit Soda alkalisch gemacht. Das künstliche Alkaloïd scheidet sich nun milchig ab und wird in Aether aufgenommen; die ätherische Lösung wäscht man zur Befreiung von etwas beigemengtem unverändertem α-Ecgoninester wiederholt mit Wasser aus; sie hinterlässt beim Eindampfen das α-Cocaïn als farbloses Oel, welches rasch zu einer harten Krystallmasse erstarrt.

Zur völligen Reinigung empfiehlt es sich, die Base aus Ligroïn umzukrystallisiren, worin sie in der Wärme leicht, kalt schwer löslich ist; sie krystallisirt, ähnlich dem Cocaïn, mit welchem sie auch im Uebrigen viele Eigenschaften gemein hat, aus diesem Lösungsmittel in prächtig ausgebildeten, centimeterlangen, wasserklaren und glasglänzenden Krystallen, gewöhnlich in vier- und sechsseitigen Prismen mit rhombenförmigen Endflächen. Die Base schmilzt scharf bei 87—88°.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{21}NO_4$.
Procente: C 67.33, H 6.93, N 4.62.
Gef. » » 67.03, 67.21, » 6.62, 6.70, » 4.96.

α-Cocaïn ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem sehr schwer löslich, in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und den übrigen gebräuchlichen organischen Solventien sehr leicht löslich und

krystallisirt aus den meisten derselben erst bei völligem Verdunsten in langen, dünnen Nadeln.

Aus methylalkoholischer Lösung wird es durch Wasser als farbloses Oel ausgefällt, welches rasch krystallinisch erstarrt.

Eine beim Cocaïn von C. Liebermann und F. Giesel[1]) beobachtete Eigenthümlichkeit findet sich auch bei dem künstlichen Isomeren. Die salzsaure Lösung der Base wird durch Soda oder Ammoniak milchig gefällt; fügt man dann rasch Wasser oder wässriges Ammoniak hinzu, soviel erforderlich ist, so entsteht eine klare Lösung, aus welcher nach kurzem Stehen ein Theil des α-Cocaïns in äusserst feinen, glänzenden Krystallnadeln sich ausscheidet.

α-Cocaïn besitzt anhaltend bitteren Geschmack, zeigt aber nicht (auch nicht in Form seiner Salze) die betäubende Wirkung auf die Zungennerven, wie sie dem Cocaïn zukommt.

Die verdünnte salzsaure Lösung der Base giebt folgende Reactionen:

Mit Quecksilberchlorid einen flockigen Niederschlag, der sich in heissem Wasser leicht löst und beim Erkalten daraus in langen, farblosen Prismen krystallisirt; derselbe ist auch in Alkohol und in viel Salzsäure löslich.

Mit Phosphormolybdänsäure einen gelben, flockigen, in Salzsäure nicht löslichen Niederschlag.

Mit Jodjodkaliumlösung braune, harzige Fällung.

Mit Gerbsäurelösung keine Ausscheidung, dagegen bei Anwendung von conc. Gerbsäurelösung und conc. α-Cocaïnlösung einen weissen, flockigen Niederschlag (wie bei Cocaïn nach Lossen[2]).

Goldchlorid, Platinchlorid und Pikrinsäure fällen das α-Cocaïn selbst aus äusserst verdünnter Lösung aus.

Salze des α-Cocaïns.

In den meisten verdünnten Säuren löst sich die Base sehr leicht; von den Salzen mit Mineralsäuren ist das jodwasserstoffsaure durch seine Schwerlöslichkeit ausgezeichnet (Unterschied von Cocaïn).

Das Chlorhydrat scheidet sich am schönsten aus, in langen, farblosen Prismen, wenn man eine concentrirte essigätherische Lösung der Base tropfenweise mit alkoholischer Salzsäure versetzt. Das Salz ist in Wasser, Aethyl- und Methylalkohol sehr leicht, in Aceton in der Wärme sehr leicht, schwerer in der Kälte, schwer in Essigäther, recht schwer löslich in Benzol, in Aether unlöslich, es lässt sich durch Ausfällen mittels Aether aus seiner Lösung in Holzgeist oder durch Umkrystallisiren aus Amylacetat, worin es in der Siedehitze schwer löslich, in der Kälte fast unlöslich ist, leicht ganz rein gewinnen, in feinen Nadeln und Prismen vom Schmp. 180° (unt. Zers.)

[1]) Diese Berichte 21, 3202. [2]) Ann. d. Chem. 133, 357.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{21}NO_4 . HCl$.

Procente: Cl 10.46.

Gef. » » 10.13.

Jodwasserstoffsaures α-Cocaïn. Vermischt man warme mässig concentrirte Lösungen des Chlorhydrats und von Jodkalium so entsteht eine milchige Trübung; beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem aus langen, glänzenden Nadeln bestehenden Krystallbrei. Das Jodid lässt sich aus Wasser gut umkrystallisiren; die Krystalle, welche $1^1/_2$ Mol. Wasser enthalten, werden beim Trocknen (bei 130°) matt und schmelzen bei 192° unt. Zers.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{21}NO_4 . HJ . 1^1/_2 H_2O$.

Procente: H_2O 5.90.

Gef. » » 6.12.

Ber. für $C_{17}H_{21}NO_4 . HJ$.

Procente: J 29.47.

Gef. » » 29.28.

Das Pikrat ist in Wasser fast unlöslich. α-Cocaïn giebt in weingeistiger oder in salzsaurer Lösung mit Pikrinsäure sofort einen dichten, flockigen, rein gelben Niederschlag. Aus Methylalkohol, worin es in der Wärme schwer, kalt sehr schwer löslich ist, krystallisirt das Pikrat in durchsichtigen, goldgelben, glänzenden, schwach pleochromatischen Säulen vom Schmp. 195°.

Analyse: Ber. für $C_{23}H_{24}N_4O_{11}$.

Procente: C 51.88, H 4.51, N 10.53.

Gef. » » 51.52, » 4.81, » 10.67.

Das Golddoppelsalz bildet einen flockigen, gelben Brei und wird bei gelindem Erwärmen pulvrig; es ist in kaltem Wasser unlöslich, in heissem sehr schwer, in Alkohol leicht, in Methylalkohol in der Wärme sehr leicht, in der Kälte schwer löslich. Aus letzterem Lösungsmittel krystallisirt das goldchlorwasserstoffsaure α-Cocaïn in glänzenden dünnen Blättern, die bei 130° nicht an Gewicht verlieren und bei 222° unter Zers. schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{21}NO_4 . HCl . AuCl_3$.

Procente: Au 30.64.

Gef. » » I. 30.79, II. 30.51.

Das platinchlorwasserstoffsaure α-Cocaïn fällt auf Zusatz von Platinchlorid zur Chlorhydratlösung als dichter, schwach fleischfarbiger Niederschlag aus; es ist in kaltem Wasser und in Alkohol unlöslich, in heissem Wasser recht schwer löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in äusserst feinen Nädelchen. Es schmilzt bei 220° unter Zersetzung.

Analyse: Ber. für $(C_{17}H_{21}NO_4HCl)_2 . PtCl_4$.

Procente: Pt 19.19.

Gef. » » 19.41.

α-Cocaïnjodmethylat, $C_{17}H_{21}NO_4 . CH_3J$.

Die Vereinigung der Base mit Jodmethyl findet ohne erhebliche Wärmeentwicklung statt. Giebt man Jodmethyl zur ziemlich concentrirten methylalkoholischen Lösung des α-Cocaïns, so scheiden sich bald glänzende, vierseitige Blätter des Jodmethylats aus. Dasselbe ist in heissem Wasser, Alkohol und Methylalkohol spielend leicht löslich, viel schwerer in den kalten Solventien, in Aether unlöslich. Aus Wasser krystallisirt es in perlmutterglänzenden, feinen Blättchen, aus Methylalkohol in durchsichtigen quadratischen Tafeln vom Schmp. 202°. Beim Kochen mit Natronlauge spaltet das Jodmethylat Benzoësäure ab.

Ueber Schwefelsäure getrocknet, enthält die Verbindung 1 Mol. Krystallwasser, welches bei 130° langsam abgegeben wird; in entwässertem Zustand ist das Jodmethylat äusserst hygroskopisch.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{24}NO_4J . H_2O$.

Procente: H_2O 3.89, J 27.43.

Gef. » » 4.02, » 27.19.

α-Cocäthylin, $C_{18}H_{23}NO_4$.

Während der Methylester des α-Ecgonins und seine Derivate vorzüglich krystallisiren, gelang es mir bisher nicht, den α-Ecgoninäthylester und seine Benzoylverbindung, α-Cocäthylin, in krystallisirter Form zu gewinnen; beide sind farblose Oele, erstere Verbindung in Wasser leicht, letztere sehr schwer löslich. Ich habe mich deshalb mit der Untersuchung des Gold- und Platindoppelsalzes begnügt.

Das goldchlorwasserstoffsaure α-Cocäthylin ist ein flockiger, anfangs harziger, allmählich pulvrig werdender Niederschlag. Aus Wasser unter Zusatz von Methylalkohol umkrystallisirt, bildet es matte, hellgelbe Krystallblätter, häufig schwalbenschwanzförmige Zwillinge. In kaltem Wasser unlöslich, in heissem ziemlich leicht, in Alkohol leicht löslich. Schmp. 188°.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{23}NO_4 . HCl . AuCl_3$.

Procente: Au 29.98.

Gef. » » 29.90.

Das Platindoppelsalz von α-Cocäthylin ist ein röthlich-gelber flockiger Niederschlag, der in heissem Wasser leichter löslich ist als das α-Cocaïndoppelsalz. Es scheidet sich daraus in krystallwasserfreien, flimmernden Blättchen vom Schmp. 215° (unter Zers.) ab.

Analyse: Ber. für $(C_{18}H_{23}NO_4 . HCl)_2PtCl_4$.

Procente: Pt 18.68.

Gef. » » 18.74.

415. Richard Willstätter: Ueber die Einwirkung von Brom auf Tropinon.

(Sechste Mittheilung über »Ketone der Tropingruppe.«)

[Aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 11. August.)

Tetrabromtropinon, $C_8H_9Br_4ON$.

Unverdünnt wirkt Brom auf Tropinon äusserst heftig ein unter Bromwasserstoffentwicklung und Bildung einer kohligen Masse. Weniger stürmisch verläuft die Reaction, wenn man Chloroform als Lösungsmittel anwendet; es scheidet sich ein schweres, braunes Oel ab, während Bromwasserstoff entweicht. Versetzt man hingegen eine verdünnte wässrige Lösung von Tropinonchlorhydrat mit Brom, so bildet sich ein Perbromid als unlösliches Oel, welches allmählich zu gelben Krystallnadeln erstarrt.

Um zu einem einheitlichen Reactionsproduct zu gelangen, empfiehlt es sich, Brom auf trockenes, bromwasserstoffsaures Tropinon zu langsamer Einwirkung zu bringen. Dieses Salz, das man durch Eindunsten seiner wässrigen Lösung über Schwefelsäure als hygroskopischen Krystallkuchen gewinnt, wird gepulvert auf einem Uhrglas über einer Schale mit Brom unter einer Glasglocke aufgestellt, welche den entstehenden Bromwasserstoffdämpfen zu entweichen gestattet. Die Reaction beginnt alsbald und ist nach mehrtägigem Stehen völlig beendet; die entstandene rothbraune, harte, krystallinische Masse wird gut verrieben und mit schwefliger Säure oftmals gewaschen. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man das Substitutionsproduct leicht und völlig rein in hellgelben, glänzenden Prismen und Nadeln; das Filtrat scheidet auf Zusatz von Wasser noch eine Portion der gleichen Verbindung in lichtgelben Flocken ab, die aus mikroskopischen Nadeln bestehen.

Die Analysen zeigen, dass vier Atome Brom in das Tropinonmolekül eingetreten sind:

Analyse: Ber. für $C_8H_9NOBr_4$.

Procente: C 21.10, H 1.98, Br 70.33.

Gef. » » 21.45, 21.36, » 2.08, 2.35, » 70.05.

Die Ausbeute an Tetrabromtropinon entspricht der Berechnung; die nämliche Verbindung entsteht übrigens bei der Bromirung in Chloroformlösung als Hauptproduct.

Tetrabromtropinon ist in Wasser, conc. Salzsäure und in Alkalien unlöslich; beim Kochen mit Wasser schmilzt es nicht, beim Erhitzen mit wässrigen Alkalien bleibt es unverändert. Es ist recht leicht löslich in Aether, Benzol, Aceton und Chloroform, ferner leicht in heissem Alkohol, Essigäther und Eisessig, dagegen schwer in letzteren Lösungs-

mitteln in der Kälte. Aus Essigäther krystallisirt Tetrabromtropinon in rechteckigen Tafeln; selbst bei oft wiederholtem Umkrystallisiren verliert es seine hellgelbe Farbe nicht. Es schmilzt scharf bei 164° und zersetzt sich bei ca. 190° unter Bildung von Bromwasserstoff und einem kohligen Rückstand.

Durch Behandeln mit concentrirter Salpetersäure wird es leicht quantitativ oxydirt zu

Tribrompyridin, $C_5H_2Br_3N$.

6 g Tetrabromtropinon werden mit 48 g reiner Salpetersäure (spec. Gew. 1.4) in einem geräumigen Erlenmeyer-Kolben etwa 10 Minuten lang auf dem kochenden Wasserbad erwärmt. Ein Theil der Substanz geht in Lösung, dann tritt eine sehr lebhafte Reaction unter Bildung von Stickstoffdioxyd und Entweichen von Kohlensäure ein. Hat die Reaction nachgelassen, so erhitzt man über freier Flamme und fügt noch so lange Salpetersäure zu, bis eine völlig klare, fast farblose Lösung entstanden ist. Beim Erkalten erstarrt diese zu einem Brei schneeweisser Krystallblätter, welche nach dem Verdünnen der Salpetersäure mit Wasser abgesaugt und auf Thon getrocknet werden (Ausbeute: über 4 g).

Zur völligen Reinigung empfiehlt es sich, die Substanz nochmals aus reiner Salpetersäure umzukrystallisiren; sie ist darin in der Hitze ziemlich leicht, kalt sehr schwer löslich und scheidet sich daraus in centimeterlangen Nadeln ab. Die erst ausgeschiedenen Krystalle, sowie die Hauptmenge und ein kleiner, aus der Mutterlauge durch Zusatz von Wasser ausgefällter Rest besitzen übereinstimmend den scharfen Schmp. 167—168° (unter Zersetzung), welcher sich auch bei weiterem Umkrystallisiren aus Alkohol nicht ändert.

Auf Grund der Resultate der Verbrennung spreche ich dieses, alle Kriterien einer einheitlichen, reinen Substanz zeigende Oxydationsproduct als Tribrompyridin an, obwohl ich für den Bromgehalt keine guten und zwar untereinander stark abweichende Analysenresultate erhalten habe; sowohl nach der Methode von Carius wie nach der Aetzkalkmethode ergaben sich Ziffern, die um mehrere Procente hinter dem berechneten Gehalt zurückbleiben[1]).

Analyse: Ber. für $C_5H_2Br_3N$.

Procente:	C 18.99,	H 0.63,	N 4.43.
Gef.	» » 18.56, 18.99, 18.84,	» 1.24, 0.94, 1.10,	» 4.80.

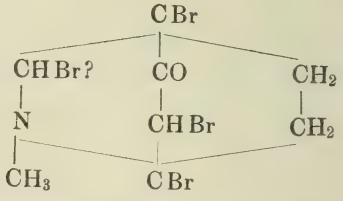
[1]) Gefunden wurde u. A. 72.46, 74.82, 70.69, berechnet ist 75.95 pCt. Brom. Aus den sehr erheblichen Differenzen, welche verschiedene Brombestimmungen untereinander zeigen, geht hervor, dass nicht in der Substanz, sondern in der Analyse selbst der Fehler liegt. Da ich zu einer längeren Unterbrechung der Arbeit genöthigt bin, möchte ich im Vertrauen auf die Resultate der Verbrennung die Publication der bisherigen, später zu ergänzenden Resultate nicht aufschieben.

Ein Tribrompyridin war bisher noch nicht bekannt geworden; mit der Annahme, dass hier ein solches vorliegt, stimmt der Charakter der Verbindung gut überein. Dieselbe zeigt keine basische Reaction und ist von grösster Beständigkeit gegen die üblichen Reagentien.

Das Tribrompyridin ist in Wasser unlöslich, in Alkohol in der Wärme leicht, kalt sehr schwer löslich (daraus in seidenglänzenden Nadeln krystallisirend), in Benzol, Chloroform, Essigäther und heissem Eisessig sehr leicht, in kaltem Eisessig und in Aether ziemlich beträchtlich, in heisser conc. Salzsäure sehr schwer löslich, in kalter sowie in Ligroïn unlöslich.

In seinem Verhalten gegen Brom unterscheidet sich das Tropinon vom homologen *n*-Methylgranatonin (Tanret's Pseudopelletierin), mit welchem es im Uebrigen grosse Aehnlichkeit bekundet. Dieses Alkaloïd von der Formel $C_9H_{15}NO$ wird nach den Untersuchungen von G. Ciamician und P. Silber[1]) durch Brom in einen Körper von der Zusammensetzung $C_9H_{12}BrNO_2$ übergeführt, dessen Natur noch unaufgeklärt ist.

Aus dem Resultat der Oxydation mit Salpetersäure geht hervor, dass sich im Tetrabromtropinon ein Atom Brom in der das Carbonyl enthaltenden Kohlenstoffbrücke, drei im Piperidinring befinden; von letzteren sind sehr wahrscheinlich zwei an Stelle der beiden tertiären Wasserstoffatome des Tropinons getreten, während der Ort des dritten noch nicht zu bestimmen ist. Bei willkürlicher Annahme dieses einen Bromatoms ist mithin dem Tetrabromtropinon folgende Constitutionsformel zuzuschreiben:



Bei der Einwirkung der Salpetersäure findet eine Abspaltung des Carbonyls mit dem benachbarten Kohlenstoffatom der Brücke und ferner die Dehydrogenisation des *n*-Methyltribromtetrahydropyridins, welches intermediär entsteht, zur Pyridinverbindung statt. Von den Bromatomen des Tribrompyridins wird wahrscheinlich eins in α-, ein zweites in β_1-Stellung sich befinden.

Hiermit ist nicht zum ersten Male der Abbau einer Tropinbase zu einem gebromten Pyridin ausgeführt; denn bekanntlich hat A. Ladenburg[1]) durch Erhitzen von bromwasserstoffsaurem Tropidin mit Brom auf 165° das Hofmann'sche Dibrompyridin erhalten.

---

[1]) Ann. d. Chem. 217, 144.

416. Richard Willstätter: Ueber eine Bildung von ψ-Tropigenin.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 11. August.)

Bei gelinder Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Tropin entsteht nach G. Merling[1]) die um eine Methylengruppe ärmere, secundäre Base Tropigenin, indem das an den Stickstoff gebundene Methyl durch Wasserstoff ersetzt wird. Da sich das Tropigenin durch Oxydation zum entsprechenden Keton (Nortropinon) und Reduction des letzteren mit Natrium in alkoholischer Lösung in eine isomere Base, ψ-Tropigenin[2]), überführen liess, durften zwischen diesen beiden Alkoholbasen dieselben Beziehungen angenommen werden, wie zwischen Tropin und dem von C. Liebermann[3]) entdeckten Spaltungsproduct eines Cocanebenalkaloïds, dem isomeren ψ-Tropin. Zur Bestätigung dieser Auffassung schien es mir erwünscht, ψ-Tropigenin direct aus ψ-Tropin darzustellen und dies hat sich in der That nach Merling's Verfahren ausführen lassen.

Zur Lösung von 10 g ψ-Tropin in einem Liter halbprocentiger Kalilauge liess ich 1125 g zweiprocentige Kaliumpermanganatlösung unter Rühren und sorgfältiger Eiskühlung eintropfen; das Oxydationsproduct wurde so, wie ich es vor Kurzem für Tropigenin[4]) beschrieben, isolirt und in seine Kohlensäureverbindung übergeführt.

Das in Form eines weissen Krystallmehls erhaltene Carbamat schmolz bei ca. 140° unter langsamer Kohlensäureentwicklung (Schmp. von Tropigenincarbamat: 166°) und zeigte mit der entsprechenden ψ-Tropigeninverbindung volle Uebereinstimmung, ebenso wie das Golddoppelsalz, welches aus heissem Wasser in Büscheln orangegelber Blätter vom Schmp. 212° (unt. Zers.) krystallisirte.

Analyse: Ber. für $C_7H_{13}NO \cdot HCl \cdot AuCl_3$.
Procente: Au 42.18.
Gef. » » 42.10.

Endlich wurde zur sicheren Identificirung das recht charakteristische *n*-Benzoylderivat nach Schotten's Methode bereitet, welches alle für *n*-Benzoyl-ψ-tropigenin angegebenen Eigenschaften (Schmp. 166°) zeigte.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{17}NO_2$.
Procente: C 72.73, H 7.36.
Gef. » » 73.08, » 7.38.

[1]) Ann. d. Chem. **216**, 340.
[2]) Diese Berichte **29**, 1636.
[3]) Diese Berichte **24**, 2336.
[4]) Diese Berichte **29**, 1579.

417. F. Krafft:
Ueber Dehydroundecylensäure, $CH:C.(CH_2)_8.CO_2H$.

(Eingegangen am 15. August.)

Bei Anwendung der üblichen rein chemischen Hülfsmittel auf die Constitutionsbestimmung der von mir[1]) durch trockne Destillation des Ricinusöls im luftverdünnten Raume erhaltenen Undecylensäure, $C_{11}H_{20}O_2$, gelangt man für diese Substanz schon bei Sichtung des älteren experimentellen Materials mit der grössten Wahrscheinlichkeit zur Formel einer $\iota\varkappa$-ungesättigten Säure $CH_2:CH.(CH_2)_8.CO_2H$. Hierfür spricht die bei niedriger Temperatur eintretende glatte Umwandlung in Sebacinsäure, $CO_2H.(CH_2)_8.CO_2H$, bei vorsichtiger oxydirender Spaltung vermittelst rauchender Salpetersäure[2]); auch können noch am besten bei Annahme jener $\iota\varkappa$-Formulirung die unter vergleichbaren Umständen erfolgenden bekannten Zerlegungen der Ricinoleïnsäure in Undecylensäure und Oenanthol, $C_6H_{13}.COH$ einerseits, sowie in Sebacinsäure und Caprylalkohol, $C_6H_{13}.CH(OH).CH_3$ (durch Kalihydrat) andererseits, mit Hülfe ein und desselben Schemas $CH_3.(CH_2)_5.CH(OH).CH:CH.(CH_2)_8.CO_2H$ gedeutet werden[3]). Endlich schliessen die Eigenschaften der aus Undecylensäure gewonnenen und bei hoher Temperatur unzersetzt flüchtigen Dicarbonsäure, $CO_2H.C_{10}H_{20}.CO_2H$, deren Zugehörigkeit zu den alkylirten Reihen der niederen Dicarbonsäuren völlig aus, sind aber bei Zugrundelegung eines Ausgangsmaterials $CH_2:CH.(CH_2)_8.CO_2H$ leicht verständlich[4]). Fasst man diese und andere Thatsachen zusammen, so kommt man nothwendigerweise zu dem Schluss, dass sich zahlreiche Beobachtungen zu Gunsten der obigen Undecylensäureformel, keine aber gegen dieselbe verwerthen lassen.

Die Detailfrage der Undecylensäureformel hätte sonach, als hinreichend aufgeklärt, neben Wichtigerem auf sich beruhen können, wäre sie nicht neuerdings wieder in Fluss gebracht, und durch die Form, in welcher das geschah, von allgemeinerem Interesse geworden. Es erklärte nämlich Hr. Fittig in seinem der Gesellschaft vor nahezu zwei Jahren gehaltenen Vortrage (diese Berichte **27**, 2671) in Betreff der Frage nach der Existenz ungesättigter Säuren bei denen die doppelte Bindung von dem Carboxyl noch weiter entfernt ist, als bei der Allylessigsäure, dass er deren keine kenne, und fährt dann fort: »Wohl ist es mir bekannt, dass wiederholt derartige Formeln aufgestellt sind, wie z. B. bei der Undecylensäure, welche nach Krafft, Brunner und Noerdlinger nach der Formel $CH_2:CH.(CH_2)_8.CO_2H$ constituirt sein soll, aber es sind keine Thatsachen bekannt, welche mir derartige Formeln auch nur wahrscheinlich machen könnten«.

[1]) Diese Berichte **10**, 2034.
[2]) Diese Berichte **11**, 1414.
[3]) Diese Berichte **21**, 2734.
[4]) Diese Berichte **23**, 2358.

Wie ich nun demgegenüber und im engen Anschluss an die bereits bekannten Thatsachen unten zeigen werde, lässt sich die Undecylensäure unter Bedingungen, welche eine Verschiebung des Orts ihrer mehrfachen Bindung ausschliessen, durch Wasserstoffentziehung in eine acetylenartige Säure $CH:C.(CH_2)_8.CO_2H$ überführen, und damit ist ihre bisherige, übrigens bereits im höchsten Grade wahrscheinliche Formel ebenso streng bewiesen, wie diejenige irgend einer anderen Kohlenstoffverbindung. Beifügen will ich aber noch, dass der Ausspruch Fittig's meine Eingangs dargelegten Ansichten über die Wahrscheinlichkeit der Undecylensäureformel schon deshalb nicht beeinflussen konnte, weil der Genannte mit Beziehung auf eine ähnliche Frage schon drei Zeilen unterhalb (l. c.) weiter erklärt: »Ich kann diese Frage nicht beantworten, denn meine eigenen Erfahrungen erstrecken sich in der aliphatischen Reihe nicht über die ungesättigten Säuren mit C_{10} hinaus«. Weil dem nun so ist, hätte es sich für Hrn. Fittig aber doch wohl verlohnt, vor Fällung seines oben citirten Urtheils sich durch einige wenige Versuche über die durch meine Arbeiten so leicht zugänglich gewordenen höheren Glieder der aliphatischen Säurereihen zu orientiren. Vielleicht hätte er sich dann der von ihm so energisch in Abrede gestellten, aber fast gleichzeitig auch durch Untersuchungen anderer Fachgenossen über hochmolekulare ungesättigte Säuren durchaus ins Bereich des Wahrscheinlichen gerückten Undecylensäureformel gegenüber weniger ablehnend verhalten. Eines freilich liegt klar auf der Hand: mit der Richtigkeit der Undecylensäureformel, $CH_2:CH.(CH_2)_8.CO_2H$, mit der Möglichkeit ähnlicher Formeln überhaupt, wächst sofort — entgegen den Ansichten Fittig's — die Zahl der existenzfähigen ungesättigten Säuren, wie Jeder sieht, fast ins Endlose, und die Zahl der bisher untersuchten Fälle wird dem gegenüber sehr gering.

Erhitzt man die aus Undecylensäurebibromid, $C_{11}H_{20}Br_2O_2$ vom Schmp. 38° beim Zusammenbringen mit alkoholischem Kali entstehende rohe Monobromundecylensäure mit alkoholischem Kali im geschlossenen Gefässe auf höhere Temperatur, dann erhält man in quantitativer Ausbeute Undecolsäure vom Schmp. 59.5°. Zur Ausführung der Reaction mit grösseren Quantitäten habe ich mich übrigens stets eines Autoclaven mit kupfernem Einsatz bedient, niemals aber »Einschmelzröhren« benutzt, wie Welander[1]), der einige Versuche mit der Undecolsäure anstellte, versehentlich citirt. Berücksichtigt man nun die neueren Erfahrungen bei der Entziehung von Bromwasserstoff vermittelst alkoholischen Kalis, so ergiebt sich mit aller Sicherheit schon aus meinen früheren Angaben, dass die Undecolsäure aus der Undecylensäure unter Umlagerung (d. h. Verschiebung der

[1]) Diese Berichte 28, 1448.

mehrfachen Bindung) entstehen muss. Ich beobachtete wie angegeben nämlich, dass zur Vollendung der Reaction mehrstündiges Erhitzen des bromhaltigen Zwischenproducts mit alkoholischem Kali bis auf etwa 180° erforderlich ist; hierdurch erfolgt aber bekanntlich nach neueren Erfahrungen noch bis hoch hinauf in die aliphatischen Reihen Umlagerung, beispielsweise wird, wie ich mich gelegentlich durch den Versuch überzeugen konnte, Tetradecylacetylen, $C_{14}H_{29} . C : CH$ auf dieselbe Weise in einen isomeren, mit alkoholischer Silberlösung keinen Niederschlag mehr gebenden Kohlenwasserstoff, das Hexadecyliden, $C_{13}H_{27} . C : C . CH_3$ (diese Berichte **25**, 2248) umgelagert. Es kann also aus der Undecylensäure $CH_2:CH.(CH_2)_8 . CO_2H$ unter den angegebenen Bedingungen keine wahre acetylenartige Säure $CH : C . (CH_2)_8 . CO_2H$ entstehen, wie Welander voraussetzt (l. c. 1449), sondern eine solche acetylenartige Säure muss, wenn vorher entstanden, sich in $CH_3 . C : C . (CH_2)_7 . CO_2H$ umlagern. Dass aber letzteres die Formel der Undecolsäure ist, ergiebt sich aus ihrer glatten Ueberführung in Azelaïnsäure, $CO_2H . (CH_2)_7 . CO_2H$, die ich sogar als bequeme Reindarstellungsweise der letzteren empfehlen konnte. Ausserdem erhielt ich damals ein scharf nach der Formel $C_{11}H_{17}O_2Ag$ zusammengesetztes Silbersalz, was bei einer Acetylensäure nicht der Fall gewesen wäre. Dementsprechend sind auch die wenigen bisherigen Beobachtungen Welander's, nach dessen eigener Annahme, mit der aus meinen Angaben unmittelbar folgenden Undecolsäureformel $CH_3 . C : C . (CH_2)_7 . CO_2H$ ganz wohl verträglich.

Aus dem Vorstehenden ergiebt sich aber, dass die nähere Kenntniss der Undecolsäure für die von Fittig aufgeworfene Undecylensäurefrage nicht entscheidend sein kann. Ich will deshalb meine eigenen, schon vor anderthalb Jahren angestellten Versuche über diese Frage mittheilen.

Von der Thatsache ausgehend, dass nicht die hohe Temperatur allein, sondern die gleichzeitige Einwirkung des alkoholischen Kalis Ursache der Umlagerung bei der Undecolsäuredarstellung ist, führte ich zunächst folgenden Versuch aus. Monobromundecylensäure wurde in alkoholischer Lösung mit überschüssigem Kaliumcarbonat mehrere Stunden am Rückflusskühler erwärmt, die Lösung des entstandenen monobromundecylensauren Kalis abfiltrirt, der Alkohol verjagt und das Salz im Vacuum bei 100° getrocknet. Wurde hierauf die Salzmasse in einem Destillirkolben mit angeschmolzener Vorlage, unter einem Druck von ca. 12 mm auf 250° erhitzt, dann trat Zersetzung ein:

$C_{11}H_{18}BrO_2K = C_{11}H_{18}O_2 + BrK$, und im Maasse wie sie sich bildete, destillirte die entstandene Carbonsäure in die Vorlage über, wo sie alsbald krystallinisch erstarrte. Von kleinen Mengen anhaftenden Oels durch Auspressen befreit, stellte die Säure eine unter

15 mm bei 174—175° siedende, grossblättrig erstarrende Masse dar, deren Schmelzpunkt zwischen 42.5—43° lag. Diese Säure war somit völlig verschieden von der bei 59.5° schmelzenden Undecolsäure, deren Siedepunkt zudem, unter genau denselben Umständen des Vergleichs halber bestimmt, etwa 2.5° höher lag. Aber die Analyse zeigte, dass die neue Säure dieselbe Zusammensetzung hat, wie die Undecolsäure $C_{11}H_{18}O_2$, mit welcher sie also isomer ist.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{18}O_2$.
Procente: C 72.52. H 9.88.
Gef. » » 72.32, 72.39. » 9.94, 9.98.

Oxydirt man die neue Säure, die zur Kennzeichnung ihrer weiterhin darzulegenden nahen Beziehungen zur Undecylensäure Dehydroundecylensäure genannt werden mag, vorsichtig mit rauchender Salpetersäure (indem man unter Wasserkühlung in das vierfache Gewicht Salpetersäure einträgt, während 3 Stunden allmählich bis auf 60° erhitzt und hier mehrere Stunden bleibt), dann erhält man Sebacinsäure. Letztere wurde zur Reinigung aus viel heissem Wasser umkrystallisirt und sodann destillirt, wobei sie unter 15 mm vollständig zwischen 241—243° überging; ihr Schmelzpunkt lag ohne Reinigung bei 131° und der Silbergehalt ihres Silbersalzes war derjenige eines Sebacinats. Von der (bei der Oxydation) Azelaïnsäure liefernden Undecolsäure unterscheidet sich also die Dehydroundecylensäure sehr deutlich, indem sie in die kohlenstoffreichere Sebacinsäure übergeht. Dies lässt sich dadurch am einfachsten erklären, dass man annimmt, die Undecylensäure, $CH_2 : CH . (CH_2)_8 . CO_2H$, gehe bei dem oben beschriebenen Verfahren der Wasserstoffentziehung ohne Umlagerung in Dehydroundecylensäure $CH \vdots C . (CH_2)_8 . CO_2H$ über.

Dieser Annahme und dem oben Gesagten völlig entsprechend, verwandelt sich unter Verschiebung der mehrfachen Bindung die Dehydroundecylensäure beim Erwärmen mit alkoholischem Kali auf 180° in Undecolsäure, $CH_3 . C \vdots C . (CH_2)_7 . CO_2H$. Zu letzterer kommt man aber auch, wenn man die Dehydroundecylensäure mit äusserst concentrirter Kalilauge in einem Proberohr im Oelbad auf 180° erwärmt. Rectificirt siedete die so erhaltene Undecolsäure unter 15 mm bei 177° und schmolz, nur durch Auspressen gereinigt, bei ca. 58°; ihr Silbersalz enthielt 37.57 pCt. Silber, ganz der Berechnung gemäss.

Die Dehydroundecylensäure kann aber, wie sich nun weiterhin zeigte, aus dem Bibromid der Undecylensäure auch in einer Weise gewonnen werden, welche die Zusammengehörigkeit des Ausgangsmaterials mit der wasserstoffärmeren Säure noch deutlicher zeigt. Der betreffende Versuch wurde im Anschluss an andere, deshalb hier kurz zu erwähnende Thatsachen ausgeführt. Wie frühere Beob-

achtungen[1]) darthaten, wird Monobromhexadecylen durch mehrstündiges Erhitzen mit alkoholischem Kali im Autoclaven auf ca. 150° in Hexadecyliden Schmp. 20°, der Analogie nach ein Methyltridecylacetylen, $C_{13}H_{27}.C:C.CH_3$, übergeführt; wenn man dagegen das Monobromhexadecylen unter mässig vermindertem Druck mit überschüssigem (alkoholfreiem) Kalihydrat destillirt, entsteht das Tetradecylacetylen, $C_{14}H_{29}.C:CH$, Schmp. 15°, das als wahres Acetylenhomologon mit alkoholischem Silbernitrat fast quantitativ in die Verbindung $C_{14}H_{29}.C:CAg.AgNO_3$ übergeht. Versuche, welche ich seither gemeinsam mit G. Leonard ausgeführt habe, zeigten nun, dass der letztere Kohlenwasserstoff, Schmp. 15°, aus dem Monobromhexadecylen durch alkoholisches Kali schon bei niedriger Temperatur gebildet, durch stärkeres Erhitzen mit alkoholischem Kali aber in den gegen Silberlösung indifferenten Kohlenwasserstoff vom Schmp. 20° umgelagert wird. Erwärmt man nämlich Hexadecylenbromid, $C_{14}H_{29}.CHBr.CH_2Br$ mit überschüssigem alkoholischem Kali im offenen Gefäss am Rückflusskühler während einiger Stunden zu gelindem Sieden, dann geht ein Theil des Materials in Tetradecylacetylen über, während ein anderer Theil in ein anscheinend durch alkoholisches Kali nur schwer angreifbares Monobromhexadecylen übergeführt wird. Um den Acetylenkohlenwasserstoff rein zu gewinnen, wurde das in Alkohol gelöste Reactionsproduct unter Eiskühlung mit alkoholischem Silbernitrat versetzt, der sofort entstehende voluminöse, glänzendweisse Niederschlag abfiltrirt, ausgewaschen und im Vacuumexsiccator getrocknet. Das krystallinische Präparat zeigte beim Erhitzen für sich die den höheren Homologen des Acetylensilbers eigene schwache Verpuffungserscheinung und hatte die Zusammensetzung und sämmtliche Eigenschaften des bereits früher (diese Berichte **25**, 2245) beschriebenen Tetradecylacetylensilbernitrats, $C_{14}H_{29}.C:CAg.AgNO_3$.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{29}Ag_2NO_3$.

Procente: Ag 43.21.

Gef. » » 43.47.

Die Zerlegung der Silberverbindung wurde genau nach meinen früheren Angaben (l. c. 2247) durch verdünnte Salzsäure ausgeführt, und konnte dann aus dem ätherischen Auszug ohne Mühe das Tetradecylacetylen, vom Schmp. 15° und Siedepunkt 155° unter 15 mm, isolirt werden.

Der eigenthümliche Umstand, dass wie oben bemerkt, das Hexadecylenbromid durch alkoholisches Kali beim Kochen am Rückflusskühler nicht vollständig in das Acetylenhomologon umgewandelt werden kann, erklärt und rechtfertigt die früher (diese Berichte **17**, 1373)

[1]) Krafft, diese Berichte **17**, 1373. Krafft und Reuter, diese Berichte **25**, 2245.

von mir angewandte Reactionstemperatur von ca. 150°, bei welcher dann freilich nur das stabilere Hexadecyliden, vom Schmp. 20° und Siedepunkt 160° unter 15 mm, erhalten werden kann. Versuche, die dann weiterhin Hr. G. Leonard auf meine Veranlassung anstellte, um die Dehydroundecylensäure aus Monobromundecylensäure auch vermittelst alkoholischen Kalis zu gewinnen, führten zu dem gewünschten Ziele, stiessen jedoch auf mehrfache Schwierigkeiten und geringe Ausbeuten, weil wir die Monobromsäure durch Vacuumdestillation zunächst zu reinigen versucht hatten.

Die Kenntniss der Dehydroundecylensäure und die zu verschiedenen Zeiten beim Hexadecylenbromid gesammelten Erfahrungen legten es mir daher nahe, aus dem Undecylensäuredibromid direct, wenn auch durch unvollständige Zersetzung vermittelst alkoholischen Kalis zu der erstgenannten Säure zu gelangen. Das Säurebromid wurde mit einer Lösung des gleichen Gewichts Kalihydrat in sechs Theilen Alkohol nach vorsichtiger Mischung zunächst 12 Stunden gelinde erwärmt, und hierauf während eines gleichen Zeitraums zum Sieden am Rückflusskühler erhitzt. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wurde Wasser zur Lösung der entstandenen Seife und des Bromkaliums zugefügt, und hierauf unter Kühlung mit Salzsäure übersättigt. Der in der Kälte erstarrte Säurekuchen wurde von mir im Vacuum sorgfältig fractionirt und zerfiel hierbei alsbald in zwei Antheile: zunächst krystallinische Dehydroundecylensäure und ein etwa 30° höher siedendes, specifisch schweres, noch bromhaltiges und nicht leicht erstarrendes Oel. Da ich es von vornherein nicht für nöthig gehalten hatte, in Bezug auf letzteres quantitativ zu arbeiten, sei nur nebenbei erwähnt, dass schliesslich auf 37 g völlig reiner bromfreier Säure 32 g des bromhaltigen Oels vorhanden waren. Was die Dehydroundecylensäure anbetrifft, so erstarrte dieselbe grossblättrig-krystallinisch, schmolz bei 42.7—42.9° und siedete unter 15 mm bei 175°.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{18}O_2$.

Procente: C 72.52, H 9.88.

Gef. » » 72.51, » 9.76.

Im Uebrigen zeigte die Säure alle Eigenschaften des aus monobromundecylensaurem Kali durch trockne Destillation unter vermindertem Druck erhaltenen Präparats; sie ging namentlich bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure in Sebacinsäure über. Entscheidend für die Constitutionsfrage der Säure selbst, wie auch der Undecylensäure, ist ihr Verhalten gegen Silberlösung, mit welcher sie silberreiche Niederschläge giebt.

Besonders charakteristisch ist in dieser Hinsicht der Dehydroundecylensäureäthylester, $CH:C.(CH_2)_8.CO_2.C_2H_5$. Zur Darstellung desselben wurde die Säure in alkoholischer Lösung einige

Stunden mit geglühtem Kaliumcarbonat erhitzt und die filtrirte Lösung nach Zusatz von Aethyljodid unter Druck bis auf 110° erwärmt. Der Ester wurde durch Vacuumdestillation als ein angenehm riechendes, unter 15 mm bei 145° constant siedendes Oel völlig rein erhalten.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{17}O_2 . C_2H_5$.

Procente: C 74.28, H 10.48.

Gef. » » 74.24, » 10.87.

Dieser Ester zeigt das Verhalten eines wahren Acetylens, denn er giebt mit der berechneten Menge Silbernitrat in alkoholischer Lösung einen krystallinischen Niederschlag, der bei mässiger Concentration sofort, bei starker Verdünnung nach kurzer Zeit in glänzenden Blättchen ausfällt. Die Ausbeute betrug 85—95 pCt. der Theorie. Ausgewaschen und im Exsiccator getrocknet, brennt der Körper mit blitzartigem Aufflammen ab. Der Silbergehalt liess sich leicht durch Zersetzen des mit Alkohol befeuchteten Präparats vermittelst verdünnter Salzsäure bestimmen.

Analyse: Ber. für $NO_3Ag . AgC : C . (CH_2)_8 . CO_2 . C_2H_5$.

Procente: Ag 44.39.

Gef. » » 44.88.

Zersetzt man die mit Alkohol befeuchtete Silberverbindung in der Kälte durch verdünnte wässrige Salzsäure, dann scheidet sich der regenerirte Dehydroundecylensäureester wieder ab, kann leicht in Aether aufgenommen werden und siedet bei der Destillation unter 15 mm wieder genau bei 145°.

Nach alledem kann man der aus Undecylensäuredibromid durch alkoholisches Kali leicht entstehenden Dehydroundecylensäure keine andere Formel geben als die obige $CH : C . (CH_2)_8 . CO_2H$ und der Undecylensäure selbst kommt entsprechend die Constitution

$$CH_2 : CH . (CH_2)_8 . CO_2H$$

zu. Die letztere Schlussfolgerung erscheint um so sicherer, als eine Verschiebung der mehrfachen Bindung, zumal bei niedriger Temperatur, durch alkoholisches Kali von der Mitte der Kohlenstoffkette nach deren Ende bisher niemals nachgewiesen worden ist; die Undecylensäure hätte daher mit einer anderen Constitution als der obigen keine wahre acetylenartige Säure liefern können. Ich wiederhole übrigens, dass die Formel der Undecylensäure auch vor diesen Versuchen für den objectiven Beurtheiler der Thatsachen kaum zweifelhaft sein konnte.

Einiges Interesse hat neben der Dehydroundecylensäure aber auch das oben erwähnte höher siedende bromhaltige Oel dadurch, dass es, wie ich dies nach früheren Erfahrungen erwartend beobachtete, trotz weiteren etwa 30stündigen Kochens mit alkoholischem Kali am Rückflusskühler nicht mehr verändert wurde, die behandelten

32 g vielmehr aus dem zweiten Versuch ohne Gewichtsverminderung wieder hervorgingen. Die Trennung nahe siedender Carbonsäuren durch fractionirte Destillation ist zwar eine undankbare Aufgabe, jedoch liess sich die Isolirung des auf andere Weise wohl leichter zu reinigenden Products rasch so weit führen, dass 9—10 g einer unter 15 mm scharf bei 206—207°, unter 13 mm bei 203—204° siedenden Monobromundecylensäure resultirten, die fast vollständig krystallinisch erstarrte. Bei einer Analyse zeigte sich, dass das in geringer Menge anhaftende Oel bromfrei sein musste, denn es wurden statt der für $C_{11}H_{19}BrO_2$ berechneten 50.19 pCt. C und 7.22 pCt. H gefunden 51.94 pCt. C und 7.81 pCt. H; scharf ausgepresst bestand dagegen die farblose, bei ca. 41.5° schmelzende, specifisch schwere Krystallmasse aus reiner Monobromundecylensäure, denn sie enthielt 30.67 pCt. Brom, während sich für obige Formel 30.4 pCt. Brom berechnen. Mit diesem reinen Präparat habe ich die relativ grosse Beständigkeit gegen alkoholisches Kali nochmals festgestellt; 2.16 g der ausgepressten, unter 13 mm genau bei 203—204° siedenden Monobromundecylensäure wurden mit einer Lösung von 4 g Kalihydrat in 20 g Alkohol während 9 Stunden am Rückflusskühler lebhaft gekocht; hierauf konnten 2.15 g der völlig unverändert siedenden Säure zurückgewonnen werden.

Diese Beobachtung stimmt nun durchaus mit meiner älteren Angabe (diese Berichte **11**, 1414), dass es zur Vollendung der Reaction d. h. zur vollständigen Entziehung der Elemente des Bromwasserstoffs aus der Monobromundecylensäure erforderlich ist, letztere mit alkoholischem Kali im Autoclaven anhaltend auf 150° zu erhitzen; wobei dann freilich nur die bei solcher Temperatur gegen alkoholisches Kali ziemlich beständige Undecolsäure entsteht.

Man wird kaum fehlgehen, wenn man annimmt, dass aus dem Undecylensäurebromid die Monobromundecylensäure in zwei Modificationen entsteht, deren eine, vielleicht in Folge ihrer Configuration $\left(\text{trans-, z. B. } \overset{Br}{H}\!>\!C:C\!<\!\overset{C_9H_{17}O_2}{H}\right)$, gegen alkoholisches Kali relativ beständig ist. Aehnliches scheint übrigens auch beim Hexadecylenbromid der Fall zu sein, das wie oben angegeben, durch alkoholisches Kali ja auch nur theilweise entbromt wird. Ich werde daher in diesem Sinne die Einwirkung des Kalihydrats auf eine Reihe von bisher daraufhin noch nicht untersuchten Dibromiden näher prüfen; obwohl es von vornherein schwer ist, anzunehmen, dass in überaus zahlreichen Fällen einer häufig benutzten Reaction die Bildung verschiedener Modificationen von Monobromkörpern sollte unbeachtet geblieben sein, sprechen doch bei manchen Beispielen die bezüglichen Angaben über Nebenproducte, sowie die geringen Ausbeuten eher hierfür, als dagegen.

Bei einigen der mitgetheilten Versuche bin ich von den Herren A. Kaschau und E. Scriba in dankenswerther Weise unterstützt worden.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

---

418. F. Krafft und H. Weilandt: Sublimationstemperaturen beim Vacuum des Kathodenlichts.

(Eingegangen am 15. August.)

Nachstehend erlauben wir uns die Mittheilung von Beobachtungen über die Flüchtigkeit bekannter aromatischer und heterocyclischer Verbindungen, zur Ergänzung unserer kürzlich gemachten Angaben (Diese Berichte 29, 1316) über die »eigentliche Vacuumdestillation«. So darf man ja das streng durchgeführte Arbeiten im Vacuum des Kathodenlichts wohl nennen, mit Rücksicht auf das nochmalige starke und scharfe Sinken der Siedepunkte im Vergleich mit den Zahlen, welche bisher meist unter Drucken von 10—15 mm an der Wasserluftpumpe erhalten wurden. Es war vorauszusehen, dass zahlreiche hochschmelzende Vertreter der obengenannten Körperklassen in einem fast vollständigen Vacuum nicht mehr schmelzen, sondern unmittelbar sublimiren würden: und der Versuch hat dies auch bestätigt. Die Bestimmungen wurden ganz in der schon beschriebenen Weise ausgeführt, und sei daher nur nochmals bemerkt, dass die Ermittelung von Sublimationstemperaturen nicht immer mit derselben Sicherheit ausführbar ist, wie diejenige von Siedepunkten. Denn nur bei letzterer bleibt die Kugel des Thermometers stets frei, und lässt sich der Gang des Versuchs unter Beobachtung der Destillatmenge mit voller Sicherheit reguliren. Bei einiger Uebung kann man das letztere indessen auch für Sublimationen erreichen, und so glauben wir, dass die nachstehenden Zahlen im Allgemeinen als genau betrachtet werden können und weiteren Untersuchungen zum Anhaltspunkte dienen dürfen.

Als Siedepunkt im Vacuum des Kathodenlichts gaben wir u. a. bereits an für das Benzil $C_6H_5 . CO . CO . C_6H_5$ 104—105°; für das häufig wegen seines constanten Siedepunkts 306° unter gewöhnlichem Druck zur Prüfung von Thermometern und zu ähnlichen Zwecke benutzte Benzophenon $C_6H_5 . CO . C_6H_5$ fanden wir nach der Entfernung des Luftdrucks entsprechend den Sdp. 95°.

Wurde Anthracen (Sdp. 351° bei 760 mm) im Vacuum ungefähr so rasch sublimirt, als die gleiche Substanzmenge einer Flüssigkeit destillirt sein würde, so zeigte das Thermometer für diesen Kohlenwasserstoff die Sublimationstemperatur 103—104° an. Die Flüchtigkeit des Alizarins in einem Vacuum, das ebenfalls durch

ein constant gutes Kathodenlicht gekennzeichnet wurde, ist eine verhältnissmässig sehr grosse: bei rascher Sublimation stand das Thermometer ziemlich scharf bei 153° ein, und als bei der Wiederholung des Versuchs das grüne Fluorescenzlicht an den Wänden der Hittorf'schen Röhre minder deutlich hervortrat, gab das Thermometer dies durch den etwas zu hohen Stand von 155° an. Auch das Phenanthren verflüchtigt sich noch gerade unterhalb seines Schmelzpunkts, denn es sublimirt im Vacuum bei 95–96°. Für das bei 98.5° verhältnissmässig tief schmelzende, und daher im Vacuum destillirbare Reten ergab sich der Sdp. 135°. Das hochschmelzende Chrysen (Schmp. 250°; Sdp. 448° bei 760 mm) zeigte dagegen im Vacuum den Sublimationspunkt 169°. Aus den Zahlen z. B. für Anthracen und Chrysen, mit der Differenz 66°, ersieht man sehr deutlich den geringeren Unterschied der Verflüchtigungstemperaturen im Vacuum gegenüber der Siedepunktsdifferenz von 97° unter gewöhnlichem Druck.

Dass die Vacuumdestillation mit Vortheil auch für manche sauerstoffhaltige Benzolderivate verwendbar sein wird, zeigen folgende Beobachtungen, die alle bei sehr gutem, sich scharf an die Glaswand der Hittorf'schen Röhre zeichnenden Licht ausgeführt worden sind. Salicylsäure sublimirt rasch und völlig unzersetzt bei 75—76°; Pyrogallol sublimirte ebenso bei 105—106°; Camphersäure verflüchtigt sich ohne jede Wasserabspaltung bei 163—164° und zeigt nach wie vor den richtigen Schmelzpunkt. Wenn man, wie wir dies vorläufig stets thaten, den Siedeapparat nebst Vorlage ohne Einschaltung von Absorptionsgefässen mit der Quecksilberpumpe verbindet, so hat man dafür zu sorgen, dass die Substanz trocken und rein sei; andernfalls ist es immer schwierig und oft unmöglich, das grosse Vacuum des Kathodenlichts zu erreichen.

Interesse haben auch einige Versuche, die mit heterocyclischen Verbindungen angestellt wurden. Caffeïn sublimirte rasch und scharf bei 116° (Temperatur des Bades mit Wood'scher Legirung 170—200°); das minder flüchtige Theobromin verdampfte dagegen erst bei 156° rapide. Antipyrin lässt sich im Vacuum des Kathodenlichtes bequem destilliren, denn es siedet hier bei 141—142°. Ein scharfer Siedepunkt wurde auch noch für das complicirter zusammengesetzte Codeïn beobachtet, welches unter lebhafter Destillation bei 179° kochte. Auf dem Gebiet der Alkaloïde werden hiernach Destillation und Sublimation im grossen Vacuum sich mitunter als werthvolle Hülfsmittel der Untersuchung erweisen. Namentlich langsame Sublimation, die oft schon bei tiefer Temperatur beginnt, wird in Fällen, wo normale rapide Verdampfung wegen Zersetzlichkeit der reinen oder unreinen Substanz nicht mehr eintreten kann, häufig von Werth sein. So sublimirt käufliches Chinin äusserst leicht schon bei einer

Badtemperatur von 170—180°; erhitzt man die Wood'sche Legirung jedoch rasch höher, dann schmilzt das Chinin und kommt bei ca. 210° (Temperatur des in die Dämpfe eintauchenden Thermometers) ins Sieden, worauf jedoch alsbald Zersetzungserscheinungen und Verschlechterung des Druckes eintreten. Geringere Schwierigkeiten scheint nach einem gleichfalls nur vorläufigen Versuch die rasche Verflüchtigung des Morphins zu bieten, indem dieses unter gut bleibendem Kathodenlicht resp. Vacuum bei 191—193° (Temperatur des Bades 275—280°) flott sublimirte; jedoch war die wie in den übrigen Fällen feste und harte Sublimationskruste hier etwas gelblich gefärbt.

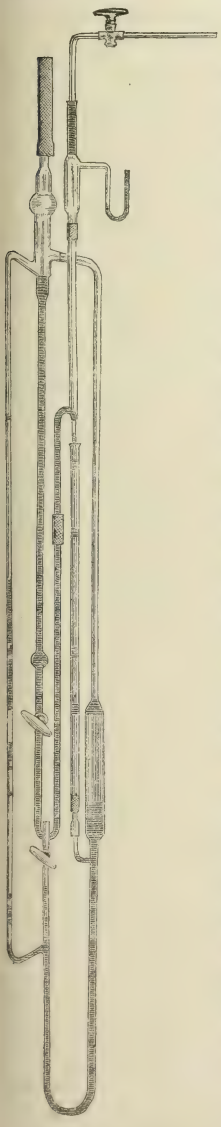
Besondere Mühe verursachte die Sublimation des Indigos, die beim Vacuum des Kathodenlichtes erst mit einem sehr sorgfältig gereinigten Präparate gut und ohne Zersetzung gelang und zu einer Sublimationstemperatur von 156—158° führte.

Harnstoff, dessen Flüchtigkeit im Vacuum schon bekannt ist, sublimirte bei einer Badtemperatur von zuletzt 125° ziemlich rasch und vollständig, jedoch anscheinend ohne definitive Einstellung des inneren, zuletzt eine Dampftemperatur von 106° angebenden Thermometers. Auch ein umkrystallisirtes Präparat von Thioharnstoff liess sich in kleinen Mengen sublimiren, wobei die Badtemperatur 150—160° betrug, und das in die sublimirende Substanz eintauchende Thermometer 98—99° zeigte. Von besonderer Beständigkeit erwies sich ein reines Präparat von Harnsäure, indem dieselbe sich nicht verflüchtigte, obwohl die Temperatur des Bades zuletzt bis auf etwa 400° gebracht wurde. Hier traten Zeichen beginnender Zersetzung auf und das grüne Kathodenlicht verschwand. Hält man daneben die grosse Flüchtigkeit z. B. des Antipyrins, ferner der Harnsäureester selbst, dann kommt man zur Ansicht, dass die feste Harnsäure aus Molekülen besteht, die Vielfaches ihrer gewöhnlichen Formel bilden, in Uebereinstimmung mit ihrer grossen Schwerlöslichkeit.

Die guten Erfahrungen, die wir bereits früher mit der v. Baboschen Wasserquecksilberluftpumpe gemacht haben, sind auch durch die vorstehenden neueren Versuche nur bestätigt worden. Das Auspumpen eines Raumes, in welchem eine Destillation oder »Sublimation« vorgenommen wird, stellt an den Apparat weit grössere Anforderungen, als die ältere Aufgabe, nur Luft aus einem Raume zu entfernen: oberhalb einer gewissen Flüchtigkeitsgrenze (70—80°) hat uns der Apparat nie in Stich gelassen, und ist bei Einschaltung von Absorptionsgefässen auch noch weiter abwärts benutzbar.

Neuerdings haben wir nun auch mit noch grösserem Vortheil das ältere v. Babo'sche Modell zur Anwendung gebracht, welches ebenfalls in den »Verh. d. naturf. Ges. zu Freiburg i/B. 1878, VII, 351« ausführlich beschrieben und durch die persönlichen Bemühungen des

Erfinders bereits im Jahre 1876 einer Anzahl von Fachgenossen näher bekannt geworden ist. Die beistehende Figur zeigt den Apparat, wie er uns von der Firma C. Desaga, deren Glasbläser Hr. E. Greiner uns auch bei dieser Gelegenheit zu Dank verpflichtete, in sehr eleganter und für den geübten Arbeiter bei richtiger Handhabung vollkommen solider Form geliefert worden ist und wegen seiner Einfachheit vor vielen grossen und theuren Quecksilberpumpen den Vorzug verdient.



Die Benutzung dieser vorzüglichen Pumpe wird Niemandem, der schon mit automatischen Quecksilberpumpen gearbeitet hat, Schwierigkeit machen. Der Apparat wird durch eine, mit dem oben aufgesetzten Schlauch in Verbindung stehende Wasserluftpumpe bis zu 10—20 mm evacuirt; hierauf öffnet man vorsichtig den unteren Hahn, um durch diesen soviel Luft (getrocknet und durch Watte filtrirt) eintreten zu lassen, dass in der links befindlichen engen Steigröhre Quecksilbersäulen in geeigneten Intervallen emporsteigen. Das gehobene Quecksilber passirt die zwei weiteren Röhren, die zusammen ein langes U-förmiges Schenkelrohr bilden und als sehr gut wirkender Luftfang dienen; von grossem Werth für den continuirlichen Gang des Apparates ist der im einen absteigenden Schenkel eingesetzte Hahn, vermittelst dessen sich die Schnelligkeit des fallenden Quecksilbers in sehr vollkommener Weise reguliren lässt. Das gehobene und von Luft befreite Quecksilber gelangt in die (von links) vierte Röhre, die Sprengel'sche Pumpe, die durch Schliffe mit dem zu evacuirenden Apparat verbunden ist. Die abgesaugte Luft tritt aus dem Fallrohr in die fünfte, rechts befindliche Röhre unten ein, um aus demselben durch die Wasserluftpumpe abgesaugt zu werden. In dieser letzten Röhre befindet sich in einer Erweiterung soviel Quecksilber, dass die Einmündung der Fallröhre stets unten abgesperrt bleibt, wodurch ein Eindringen der äusseren verdünnten Luft ins innere eigentliche Vacuum unmöglich wird. Sollte im Steigrohr links zu viel Quecksilber gehoben werden, dann fliesst es oben sofort in dieses rechts befindliche Rohr ab, und so behält das Quecksilber in den verschiedenen Theilen der Pumpe stets das

gleiche Niveau. Bei etwa zu langsamer Hebung des Quecksilbers bleibt bei derartigen, übrigens nur unwesentlichen Verbesserungen des Apparates das eigentliche Vacuum vollkommen abgesperrt. Es kommt also nur darauf an, dass die äussere Wasserluftpumpe genügend functionirt; ob regelmässig oder unregelmässig, ist kaum von Bedeutung, besonders wenn man ein Vacuumreservoir einschaltet. Durch einen Hahn, den man noch leicht vor dem zur Wasserluftpumpe ableitenden Schlauch einsetzen kann, lässt sich das ganze Vacuum erforderlichen Falls beliebig lange abschliessen.

Beim Gebrauch wird dieser Apparat auf ein schmales Brett geschraubt, und hat dann ziemlich genau die Dimensionen eines Quecksilberbarometers, sodass er fast ohne Raum zu beanspruchen, an jede Tischwand angelehnt oder befestigt werden kann. Die sorgfältige Reinigung des in wenigen Minuten abgeschraubten und zwischen die flache Hand und den Daumen gelegten Apparats erfordert höchstens 20—30 Minuten. Wo man die Hülfe eines geschickten Glasbläsers hat, kann man diese Pumpe genau nach v. Babo als zusammenhängendes Ganzes anfertigen lassen und benutzen; an Stelle der nach längerem Gebrauch stets springenden Fallröhre wird dann eben eine andere eingesetzt, was indessen immer umständlich ist. Zur Beseitigung dieses Uebelstandes, den bereits v. Babo hervorhob und der ihn zur Construction seines neueren, eingehend von uns erprobten Modells (vergl. diese Berichte 28, 2584; 29, 1322) veranlasste, kann man aber mit Hülfe eines Schliffs und einer Kautschukverbindung (wie die Figur zeigt), bequemer noch mit Hülfe von zwei Schliffen die Fallröhre als besonderes, leicht abzuhebendes und zu ersetzendes Stück herstellen; ausserdem umgaben wir sie noch mit einer weiteren Mantelröhre, die mit Quecksilber bis oben gefüllt wird, so dass das Springen der Fallröhre, während eines Versuchs, den letzteren in der Regel nicht stören wird. Sämmtliche Hähne und Schliffe wurden mit dem von uns benutzten Hahnfett aus weissem Wachs und Adeps lanae (für Zimmertemperatur 2 : 1) gedichtet, was sich leicht so ausführen lässt, dass das Fett in keine Berührung mit dem Quecksilber kommt.

Die Arbeitsleistung der Wasserluftpumpe wird zu Beginn des Versuchs für den eigentlich zu evacuirenden Raum völlig ausgenutzt und zugleich auch die Arbeitszeit der Quecksilberpumpe selbst wesentlich abgekürzt, wenn in der rechts befindlichen Röhre ein (in der Figur fehlender) Hahn eingesetzt ist, oberhalb dessen man anfangs alles Quecksilber des darunter befindlichen Reservoirs aufspeichern kann. Hierdurch wird die zwischen Wasserluftpumpe und das eigentliche Vacuum eingeschaltete, hemmende Quecksilberschicht beliebig lange eliminirt. Für die betreffende Frist muss die Communication zwischen dem unteren Reservoir (resp. dem eigentlichen Vacuum) und der Wasserpumpe durch eine weitere (auf der Figur gleichfalls fehlende)

sechste Röhre hergestellt werden. Die Firma C. Desaga hierselbst liefert auch diese, vielleicht zweckmässigste Form der v. Babo'schen Pumpe.

Mit Bezug auf die von Babo selbst hervorgehobene Zerbrechlichkeit des Apparates können wir nur sagen, dass er im Vergleich zum Liebig'schen Kaliapparat, den doch Jedermann benutzt, bei richtiger Handhabung von bedeutender Solidität ist; in störender Weise zerbrechlich ist nur die Fallröhre, ein Umstand mit dem Jeder, der eine Sprengelpumpe benutzt, sich bis auf Weiteres abzufinden hat. Was die Leistungsfähigkeit anbetrifft, so sei kurz folgender Versuch erwähnt. Ein nicht getrockneter Literkolben war nach 30 Minuten bis zur verschwindenden Ablesbarkeit des Quecksilbermanometers evacuirt, nach 50—60 Minuten zeigte sich reines Kathodenlicht und nach einigen Stunden war auch dieses wieder verschwunden, das Vacuum also ein möglichst vollkommenes geworden. Fünfzig Stunden fiel das Quecksilber ununterbrochen in der dünnwandigen Sprengelröhre, so dass sein Schall durch die Thüren des Versuchsraumes vernehmbar war. Erst zuletzt wurde das Vacuum plötzlich schlechter, d. h. es trat unvermittelt wieder Kathodenlicht auf und bei näherem Zusehen zeigte sich, dass die Sprengelröhre schliesslich gesprungen, ein Eindringen der äusseren Luft aber durch das in der umgebenden Mantelröhre befindliche Quecksilber verhindert worden war. Die Pumpe kann nach diesen Erfahrungen als eine der besten bezeichnet werden. Auch zum Auspumpen von Exsiccatoren etc. ist der Apparat in Uebereinstimmung mit v. Babo sehr brauchbar, da selbst hygroskopische Substanzen in der so erreichbaren Leere (über Schwefelsäure erhält man noch ca. 1 mm) mit grosser Schnelligkeit getrocknet werden.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

---

419. St. v. Kostanecki und G. Rossbach: Ueber die Einwirkung von Benzaldehyd auf Methyl-*p*-tolylketon.

(Eingegangen am 15. August.)

Vor Kurzem haben wir mitgetheilt[1]), dass bei der Einwirkung von Benzaldehyd auf Acetophenon bei Gegenwart von Alkalien, je nach den Bedingungen vier verschiedene Condensationsproducte (Benzalacetophenon, Benzaldiacetophpenon und zwei isomere Dibenzaltriacetophenone) erhalten werden können. Dieser synthetisirende Einfluss der Alkalien verdient um so grösseres Interesse, als schon bei Gegenwart von sehr verdünnter Natronlauge 2 Moleküle Benzaldehyd mit 3 Mol.

[1]) Diese Berichte **29**, 1488.

Acetophenon zusammentreten können, wenn nur dieses Reagens genügend lange auf das Gemisch der beiden Componenten einwirken kann.

Lässt man nämlich die bei der Darstellung des Benzalacetophenons zurückbleibenden Mutterlaugen, die ja nur sehr wenig 10procentiger Mutterlauge enthalten, 8 — 14 Tage stehen, so scheidet sich ein weisser Körper ab, der als das bei 198° schmelzende Dibenzaltriacetophenon [1]) erkannt wurde. Die Menge desselben ist gering, indem ja die alkoholische Mutterlauge nur wenig Benzalacetophenon enthält, das durch die Einwirkung des Alkalis in das Dibenzaltriacetophenon übergeführt wird. Man kann aber doch auf diese Weise dieses Isomere leicht und in vollständig reinem Zustande gewinnen.

Die grosse Leichtigkeit, mit der sich aus Benzaldehyd und Acetophenon die Dibenzaltriacetophenone bilden, war sogar, wie wir früher hervorgehoben haben, bei der Darstellung des Benzaldiacetophenons störend, so dass die vollständige Trennung dieses 1.5-Diketons von den geringen Mengen des zugleich entstehenden Triketons mit Schwierigkeiten verbunden war. Wir haben neuerdings in dem Methyl-*p*-tolylketon ein Keton kennen gelernt, das mit dem Benzaldehyd viel schwieriger die entsprechenden Triketone liefert. Es eignet sich hingegen ganz vorzüglich zur Darstellung der 1.5-Diketone, die man sofort im Zustande völliger Reinheit erhalten kann.

Benzalmethyl-*p*-tolylketon, $C_6H_5 . CH : CH . CO . C_6H_4(CH_3)$.

10.6 g Benzaldehyd und 13.4 g Methyl-*p*-tolylketon werden in 100 g Alkohol gelöst und mit 10 g 10procentiger Natronlauge versetzt. Nach einiger Zeit wird der ausgeschiedene Krystallbrei abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so lange, dicke Nadeln, die bei 77° schmelzen, bei 355° (Thermometer bis 30° im Dampf) unzersetzt destilliren und sich, mit concentrirter Schwefelsäure betupft, orange färben, während die Lösung selbst gelb gefärbt erscheint.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{14}O$.

Procente: C 86.49, H 6.30.

Gef. » » 86.55, » 6.67.

[1]) Wir haben früher bei der Beschreibung dieses Condensationsproductes angegeben, dass es sich in concentrirter Schwefelsäure langsam auflöst, und dass die Lösung erst nach einiger Zeit roth gefärbt erscheint und eine zinnoberrothe Fluorescenz besitzt. Diese Angabe bezog sich auf das bei 40—50° dargestellte Präparat. Offenbar enthielt dasselbe geringe Mengen des höher schmelzenden Isomeren; denn das in der Kälte dargestellte, bei 198° schmelzende Dibenzaltriacetophenon wird von der concentrirten Schwefelsäure mit gelber Farbe aufgenommen, die bei längerem Stehen in Roth übergeht, die zinnoberrothe Fluorescenz jedoch nicht zeigt.

Benzaldi-Methyl-*p*-tolylketon, $C_6H_5.CH[CH_2.CO.C_6H_4(CH_3)]_2$.

10 g Benzaldehyd und 26 g Methyl-*p*-tolylketon werden in 100 g Alkohol gelöst und die Lösung nach dem Hinzufügen von 25 g 40 procentiger Natronlauge 1/4 Stunde im kochenden Wasserbade erhitzt. Den aus der erkalteten Lösung mit Wasser ausgefällten Niederschlag krystallisirt man zweimal aus Alkohol um. Das so erhaltene Benzaldi-Methyl-*p*-tolylketon bildet glasartige Prismen vom Schmp. 115—116°. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich zuerst farblos auf. Nach einigem Stehen nimmt diese Lösung eine gelbliche Farbe an und fluorescirt grün.

Analyse: Ber. für $C_{25}H_{24}O_2$.
Procente: C 84.27, H 6.74.
Gef. » » 84.18, » 6.65.

Die beiden isomeren Dibenzaltri-Methyl-*p*-tolylketone krystallisiren viel schlechter als die früher beschriebenen Dibenzaltriacetophenone und lassen sich nur mit Verlusten an Material reinigen. Wegen des hohen Preises des Methyl-*p*-tolylketons haben wir deshalb nur das sich in der Wärme bildende Isomere näher untersucht.

Dibenzaltri-Methyl-*p*-tolylketon vom Schmp. 228°, $C_{41}H_{38}O_3$.

Ein Gemisch von 10.6 g Benzaldehyd, 20 g Methyl-*p*-tolylketon, 100 g Alkohol und 25 g 40 procentiger Natronlauge wurde mehrere Stunden im kochenden Wasserbade erhitzt. Den nach dem Zusatz von Wasser erhaltenen Niederschlag haben wir mehrmals aus Benzol-Alkohol umkrystallisirt. Bei fortschreitender Reinigung wird das Product immer schwieriger in Alkohol löslich. Wir erhielten schliesslich ein bei 228° constant schmelzendes Krystallpulver, das von concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe und zinnoberrother Fluorescenz aufgenommen wurde und bei der Analyse die auf ein Dibenzaltri-Methyl-*p*-tolylketon stimmenden Zahlen lieferte.

Analyse: Ber. für $C_{41}H_{38}O_3$.
Procente: C 85.13, H 6.57.
Gef. » » 84.99, 84.77, » 6.63, 6.58.

Bern. Universitätslaboratorium.

---

420. St. v. Kostanecki und L. Podrajansky: Ueber die Einwirkung des Furols auf Acetophenon.

(Eingegangen am 15.. August.)

Da nach Claisen und Ponder[1]) das Furol in derselben Weise wie die aromatischen Aldehyde auf Aceton einwirkt, so haben wir auch bei den jüngst im hiesigen Laboratorium studirten Reactionen zwischen aromatischen Aldehyden und Acetophenon, die ersteren durch das Furol ersetzt und je nach den Bedingungen vier verschiedene Condensationsproducte erhalten. Dieselben besassen eine ganz analoge Zusammensetzung wie die Reactionsproducte des Benzaldehyds mit dem Acetophenon und zeigten in ihren Eigenschaften grosse Uebereinstimmung mit den früher beschriebenen Verbindungen.

Furalacetophenon, $OH_3C_4 . CH : CH . CO . C_6H_5$.

9.6 g Furol und 12 g Acetophenon wurden in 100 g Alkohol gelöst und hierzu 6 g 10procentiger Natronlauge zugesetzt. Nach einigem Stehen wurde Wasser zugefügt, das gefällte Oel abdecantirt, mit Aether aufgenommen und nach dem Trocknen über Chlorcalcium zwei Mal fractionirt. Es resultirte ein bei 317° siedendes, gelbliches, dickflüssiges Oel, das, mit concentrirter Schwefelsäure betupft, sich bräunlich färbte, während die verdünnte Lösung in diesem Lösungsmittel gelb gefärbt erschien.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{10}O_2$.

Procente: C 78.78, H 5.08.

Gef. » » 78.70, » 5.37.

Dass dieses Oel wirklich das Furalacetophenon war, beweist der Umstand, dass unter ganz analogen Bedingungen durch Einwirkung von Furol auf Methyl-*p*-tolylketon ein schön krystallisirtes, dem Benzalacetophenon zum Verwechseln ähnelndes Fural-methyl-*p*-tolylketon erhalten wurde.

Fural-methyl-*p*-tolylketon, $OH_3C_4 . CH : CH . CO . C_6H_4(CH_3)$, bildet gelb gefärbte Spiesse, die bei 67° schmelzen und sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe lösen (die Kryställchen färben sich roth). Sdp. 330°.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}O_2$.

Procente: C 79.24, H 5.66.

Gef. » » 78.93, » 5.66.

Furaldiacetophenon, $OH_3C_4 . CH(CH_2 . CO . C_6H_5)_2$.

Zu einer Lösung von 9.6 g Furol und 36 g Acetophenon in 100 Th. Alkohol wurden 20 g 40procentiger Natronlauge zugesetzt

[1]) Ann. d. Chem. **223**, 137.

Kostanecki und Rossbach, diese Berichte **29**, 1488; Kostanecki und Schneider, ebenda 1891.

und das Gemisch 10 Minuten lang im kochenden Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten schied sich ein Krystallbrei aus, der abgepresst und mehrmals aus warmem Alkohol, in dem er leicht löslich war, umkrystallisirt wurde. Wir erhielten so glänzende, prismatische Nadeln, die bei 95° schmolzen.

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{18}O_3$.

Procente: C 79.24, H 5.66.

Gef. » » 79.12, » 5.70.

In concentrirter Schwefelsäure löste sich die Verbindung mit röthlich-gelber Farbe und grüner Fluorescenz, die namentlich bei längerem Stehen sehr intensiv wurde.

Da das Benzaldiacetophenon in völlig reinem Zustande sich farblos in concentrirter Schwefelsäure löst, so dass der röthliche Ton der Lösung stets auf die Gegenwart von Spuren des Dibenzaltriacetophenons zurückzuführen war[1]), so erschien es uns wahrscheinlich, dass das von uns erhaltene Präparat, trotz des constanten Schmelzpunktes doch noch sehr geringe Mengen eines Difuraltriacetophenons enthalten könnte. Dies scheint in der That der Fall zu sein, denn das Furaldi-Methyl-*p*-tolylketon löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit schwachgelber Farbe, ohne den röthlichen Ton, den wir bei dem Furaldiacetophenon beobachtet und trotz sehr häufigen Umkrystallisirens nicht vollständig entfernen konnten.

Furaldi-Methyl-*p*-tolylketon, $OH_3C_4.CH[CH_2.CO.C_6H_4(CH_3)]_2$.

Wie in der vorstehenden Mittheilung hervorgehoben, entstehen bei der Paarung des Benzaldehyds mit Methyl-*p*-tolylketon die Triketone bedeutend schwerer als bei Anwendung von Acetophenon. Daher erschien es von Interesse, die Darstellung des Furaldimethyl-*p*-Tolylketons zu unternehmen, um die Eigenschaften eines vollständig reinen, den Furalrest enthaltenden 1.5-Diketons kennen zu lernen. Dasselbe wurde auf ganz analoge Weise gewonnen, wie das eben beschriebene Furaldiacetophenon. Aus Alkohol krystallisirte es in weissen, glänzenden Nadeln, die bei 112—113° schmolzen.

Analyse: Ber. für $C_{23}H_{22}O_3$.

Procente: C 79.76, H 6.35.

Gef. » » 79.78, » 6.38.

In concentrirter Schwefelsäure löste es sich mit gelber Farbe; die Lösung zeigte nach einigem Stehen intensive grüne Fluorescenz.

Difuraltriacetophenon vom Schmp. 175°,

$$OH_3C_4.CH.CH_2.CO.C_6H_5$$
$$CH.CO.C_6H_5$$
$$OH_3C_4.CH.CH_2.CO.C_6H_5$$

9.6 g Furol und 18 g Acetophenon wurden in 100 g Alkohol gelöst, die Lösung mit 20 g 40procentiger Natronlauge versetzt und

[1]) Diese Berichte **29**, 1488.

das Gemisch mehrere Tage stehen gelassen. Es schied sich zunächst ein Oel, alsdann allmählich ein weisser Körper aus. Der gesammte Niederschlag wurde abfiltrirt und in warmem Eisessig-Alkohol gelöst. Beim Erkalten krystallisirte der weisse Körper aus, während das Oel in Lösung blieb. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol lag der Schmelzpunkt constant bei 175°.

Analyse: Ber. für $C_{34}H_{28}O_5$.

Procente: C 79.06, H 5.42.

Gef. » » 78.91, 78.71, 79.21, » 5.34, 5.35, 5.46.

In Alkohol ist diese Verbindung schwer löslich, bedeutend leichter löslich in Eisessig und in Benzol. Sie krystallisirt aus Alkohol oder Eisessig in weissen Nadeln, die sich in concentrirter Schwefelsäure mit bräunlich-rother Farbe lösten.

Die Ausbeute an diesem Condensationsproducte ist wegen der sich gleichzeitig bildenden öligen Producte nicht gross. Wir hofften dieselben, ähnlich, wie früher bei der Darstellung des bei 198° schmelzenden Dibenzaltriacetophenons, durch Erhitzen des Reactionsgemisches auf 40—50° zu erhöhen, indessen entstand hier schon bei dieser Temperatur das höher schmelzende, vermuthlich stereoisomere Difuraltriacetophenon.

Difuraltriacetophenon vom Schmp. 211—212°, $C_{34}H_{28}O_5$.

Wird das bei der Darstellung des Difuraltriacetophenons vom Schmp. 175° angegebene Gemisch eine Zeit lang im Wasserbade gekocht, so scheiden sich Krystallkrusten ab, die abfiltrirt und aus Benzol oder viel Alkohol umkrystallisirt werden können.

Analyse: Ber. für $C_{34}H_{28}O_5$.

Procente: C 79.06, H 5.42,

Gef. » » 79.20, 78.79, » 5.53, 5,50.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich dieses Isomere mit bräunlicher Farbe. Es krystallisirt aus Alkohol in schönen, blendend weissen Nadeln, die nicht zugespitzt wie diejenigen des oben beschriebenen Isomeren sind, sondern unter dem Mikroskop als dünne, quadratische Prismen erscheinen.

Bern, Universitätslaboratorium.

421. A. Hantzsch und Otto W. Schultze: Ueber Isomerie der Nitrokörper.

[Zweite Mittheilung.]

[Aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 15. August.)

Wie wir kürzlich publicirt haben[1]), besteht das Phenylnitromethan in zwei Isomeren, deren bisher bekannte Eigenschaften und Unterschiede, in Folgendem kurz zusammengefasst, ohne Schwierigkeit auf Structurisomerie zurückgeführt werden können:

1. Echtes Phenylnitromethan $C_6H_5 . CH_2 . NO_2$; flüssig, in freiem Zustand stabil, ohne Eisenchloridreaction, nicht direct Salze bildend, jedoch durch Alkalien isomerisirbar zu

2. Isophenylnitromethan $C_6H_5 . (CHNO) . OH$, höchst wahrscheinlich von der Structurformel $C_6H_5 . CH{-}N . OH$ (O)[2]); fest; mit rothbrauner Eisenchloridreaction; in Form von Salzen, d. i. in alkalischer Lösung ausschliesslich stabil, aber in freiem Zustande labil und alsdann sehr leicht in den normalen Nitrokörper zurückgehend.

Wir erwähnen zunächst gern, dass zufolge einer gefälligen Privatmittheilung und einer inzwischen auch erschienenen Notiz[3]), auch Holleman das neue Isomere, den festen Isokörper, bereits vor Erscheinen unserer ersten Publication erhalten und analysirt hat; sodann theilen wir im Einverständniss mit Hrn. Holleman unsere ausführlicheren Beobachtungen über phenylirte Nitromethane mit.

Den Eigenschaften des Isonitrokörpers sei nur hinzugefügt, dass das frisch dargestellte Präparat bei raschem Erhitzen bei 84° schmilzt. Der früher zu 74—76° angegebene Schmelzpunkt ist indess nicht auf mangelnde Reinheit des Präparates zurückzuführen, sondern darauf, dass dasselbe nicht unmittelbar nach seiner Bereitung, sondern erst nach einigen Stunden Stehens im Exsiccator untersucht worden war, und sich hierbei bereits spurenweis zu dem obigen echten Nitrokörper isomerisirt hatte.

---

[1]) Diese Berichte 29, 699.

[2]) Bezüglich der Gründe, aus welchen ich diese Formel gegenüber der von Nef u. a. vertretenen Formel $C_6H_5 . CH : N(O)OH$ vorziehe, verweise ich auf meine demnächst in den Annalen erscheinende Abhandlung: »Zur Isomerie der Verbindungen $N_2O_2H_2$«. Uebrigens ist diese Frage für die meisten hier folgenden Entwicklungen nicht wesentlich.

[3]) Waarnemingen over phenylnitromethaan. Acad. der Wissenschaften zu Amsterdam.

Von den Salzen des Isophenylnitromethans ist am charakteristischsten das

Kupfersalz $(C_6H_5CHNO.O)_2Cu$, braunrothe Fällung, durch Kupferacetat sowohl aus der wässrigen Lösung des Natriumsalzes, als auch aus der frisch bereiteten alkoholischen Lösung des freien Isonitrokörpers erhältlich, in letzterem Falle in besonders schön ausgebildeten seideglänzen Nadeln. Das Salz ist wasserfrei.

Analyse: Ber. Procente: Cu 18.81.
Gef. » » 18.93.

Aehnliche Fällungen erhält man mit Quecksilberchlorid und mit Silbernitrat in Form weisser Nadeln. Das Silbersalz bräunt sich aber sehr leicht und scheidet beim Versuch des Umkrystallisirens metallisches Silber ab.

Durch Reduction des Isophenylnitromethans, bezw. seines Natriumsalzes, entsteht Benzaldoxim:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH{-}N.ONa \\ \qquad\quad\ \ / \\ \qquad\quad O \end{array} \rightarrow C_6H_5.CH = N.ONa,$$

und zwar durch anhaltende Digestion der alkalischen Lösung des Nitrokörpers mit Natriumamalgan oder Zinkstaub. Die Reaction verläuft nicht glatt; man säuert an, extrahirt mit Aether und fällt aus dieser scharf getrockneten Lösung durch Salzsäuregas Benzaldoximchlorhydrat. Das aus letzterem, auf bekannte Weise isolirte Benzsynaldoxim $C_6H_5.\underset{\underset{N.OH}{\cdot\cdot}}{C}.H$ schmilzt scharf bei 130° (bisherige Angabe 128—130°) und ist vollständig haltbar.

Eigenthümlich für das Isophenylnitromethan, aber auch für alle Isonitrokörper bezw. deren Salze, ist eine merkwürdige Farbenreaction: Digerirt man sie in ätherischer Lösung oder Suspension mit trockenem Chlorwasserstoffgas oder auch mit Acetylchlorid, so entsteht eine himmelblaue Färbung, die namentlich beim Erwärmen sehr deutlich hervortritt. Der so entstandene sehr vergängliche farbige Körper konnte bisher noch nicht gefasst werden.

Ferner haben wir, da das echte Phenylnitromethan ölig und deshalb nicht scharf zu charakterisiren ist, zum Zweck eines möglichst genauen Vergleichs der Isomerie, nach einem aromatischen Nitroäthan gesucht, dessen Isomere beide krystallisiren. Dies ist der Fall für die *p*-Bromderivate. Zu ihrer Darstellung wurde ausgegangen von

p-Brombenzylbromid $Br.C_6H_4.CH_2Br$. Käufliches Parabromtoluol, bekanntlich ein Gemisch von *o*- und *p*-Derivat, wurde nach der Methode von Schramm bromirt, deren grösster, aber unvermeidlicher Uebelstand in dem furchtbar zu Thränen reizenden Geruch der Brombenzylbromide liegt. Das gesuchte *p*-Derivat wird aus dem Bromirungsgemisch sofort rein vom Schmp. 61°, und

in einer Ausbeute von etwa 15 pCt. erhalten. Durch Aufkochen mit der berechneten Menge von Jodkalium in wässrig-alkoholischer Lösung und nachherigen Zusatz von Wasser fällt das noch nicht beschriebene *p*-Brombenzyljodid, $Br . C_6H_4 . CH_2 . J$, vom Schmp. 80 — 81°; letzteres wurde durch Digestion mit Silbernitrit in der von uns genau schon früher beschriebenen Weise direct übergeführt in

p-Bromphenylnitromethan, $Br . C_6H_4 . CH_2NO_2$, und zwar in einer sehr befriedigenden Ausbeute. Während das bromfreie Benzyljodid nur etwa 30 pCt. Phenylnitromethan liefert, erzeugt das bromirte Derivat 65—70 pCt. des bromirten Nitrokörpers, so dass nur etwa ein Drittel in Form des isomeren Nitrits verloren geht. Aus dem direct erhaltenen Reactionsproduct wurde durch Eintragen in etwa vier procentiges Natriummethylat der Nitrokörper in Form seines Natriumsalzes isolirt. Aus dessen wässriger Lösung fällt durch Einleiten von Kohlendioxyd, indess langsam und unvollständig,

Echtes Bromphenylnitromethan, $Br . C_6H_4 . CH_2 . NO_2$, welches bequemer aus dem Isokörper durch spontane Isomerisation im Verlaufe einiger Stunden zu erhalten ist. Es schmilzt bei 60°, bildet grosse glänzende Krystalle und lässt sich bequem aus allen organischen Lösungsmitteln umkrystallisiren. In Wasser löst es sich, wie zum Zwecke der später folgenden Leitfähigkeitsbestimmungen ermittelt wurde, sehr wenig, immerhin aber doch merklich auf; 100 g Wasser von 0° lösen etwa 0.008 g des echten Nitrokörpers.

Analyse: Ber. für $C_7H_6BrNO_2$.

Procente: N 6.48.

Gef. » » 6.46.

Iso-Bromphenylnitromethan, $Br . C_6H_4 . HC \underset{O}{\overset{}{—}} N . OHa$,

durch Salzsäure aus dem Natriumsalz fällbar, aus Benzollösung durch Zusatz von Petroläther in Form von Nadeln auskrystallisirend, schmilzt bei 89 — 90°, giebt eine braunrothe Eisenchloridreaction, die indess nicht ganz so intensiv wie die des bromfreien Isonitrokörpers ist, und löst sich in Wasser etwa 7 Mal so leicht, wie der echte Nitrokörper: 100 g bei 0° durch Rühren mit überschüssigem, frisch dargestellten Isonitrokörper hergestellter Lösung enthalten etwa 0.056 g. Auf grosse Genauigkeit können diese Bestimmungen wegen der leichten Isomerisation des Isokörpers zum normalen Nitrokörper natürlich keinen Anspruch machen. Das Bromphenyl-Isonitromethan scheint noch rascher spontan in das echte Bromphenylnitromethan überzugehen als das bromfreie Product; wenigstens war der bei 90° schmelzende Isokörper nach etwa halbtägigem Aufbewahren im Exsiccator regelmässig in den bei 60° schmelzenden Nitrokörper umgewandelt. Löslich

nicht nur in Natronlauge, sondern im Gegensatz zum isomeren Nitrokörper, auch in Soda.

Analyse: Ber. für $C_7H_6BrNO_2$.

Procente: N 6.48.
Gef. » » 6.48.

Verhalten der isomeren Nitrokörper gegen Phenylisocyanat.

Dieses von H. Goldschmidt eingeführte vortreffliche Reagenz auf Hydroxylgruppen bei vielen sogen. tautomeren Verbindungen hat sich auch hier bewährt; freilich reagirt es hier in etwas anderem Sinne.

Die beiden echten Nitrokörper werden vom Isocyanat auch nach sehr langer Berührung und bei gelindem Erwärmen gar nicht angegriffen; höchstens dass sich durch den kaum völlig zu vermeidenden Ausschluss von Feuchtigkeit eine Spur von Diphenylharnstoff bildet.

Die beiden Isonitrokörper reagiren dagegen, in Benzol- oder Chloroformlösung schon bei 0° langsam, bei gewöhnlicher Temperatur sehr rasch und unter starker Erwärmung mit Phenylisocyanat. Das sofort ausfallende krystallinische Product ist indess nicht, wie sonst in der Regel, ein durch Addition gebildetes Derivat der Phenylcarbaminsäure, sondern nichts anders als Diphenylharnstoff.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{12}O_2N$.

Procente: C 74.10, H 5.66, N 13.20.
Gef. » » 74.34, » 6.23, » 13.08.

Das Isocyanat hat also dem ursprünglichen wie dem bromirten Isonitrokörper einfach Wasser entzogen und mit letzterem in bekannter Weise Diphenylharnstoff gebildet. Hierbei müssen natürlich aus den Isonitrokörpern noch andere Producte entstehen. In der That hinterbleiben in der Mutterlauge ölige, anscheinend ziemlich widerstandsfähige Substanzen, deren nähere Untersuchung zeigen wird, ob sie die gemäss der Gleichung:

$$\underset{\diagdown\ \diagup \atop O}{R.HC-N.OH} = H_2O + \underset{\diagdown\ \diagup \atop O}{R.C=N}$$

zu erwartenden Isomeren der Isocyansäureäther darstellen.

Jedenfalls ist das Verhalten der Isonitrokörper gegen Phenylisocyanat ebenso wie das gegen Alkalien mit der Hydroxylformel der neuen Isomeren in bester Uebereinstimmung.

Gegenseitige Umwandlungen der isomeren Nitrokörper.

Die in unserer ersten Mittheilung nur kurz angedeuteten Isomerisationsbedingungen sind jetzt von uns genauer präcisirt worden. Von hervorragendem diagnostischem Werth zur Unterscheidung und zum Nachweis der beiden structurisomeren Nitrokörper ist auch hier, genau wie bei den structurisomeren Ketonen und Enolen $CO.CH_2$ und

COH:CH nach Claisen und W. Wislicenus die Eisenchloridreaction. Das Fehlen derselben bei den nicht hydroxylhaltigen, indifferenten (nicht sauren) echten Nitrokörpern und ihr Vorhandensein bei den hydroxylhaltigen, sauren Isonitrokörpern gestattet zugleich, die Isomerisation qualitativ sehr scharf zu verfolgen. Bedingung ist nur, dass diese Reaction in möglichst neutraler oder schwach essigsaurer Lösung ausgeführt werde, da sie bei Anwesenheit starker Mineralsäuren überhaupt nicht auftritt.

A. Isomerisation der säureartigen Isonitrokörper zu den indifferenten echten Nitrokörpern,

$$R.HC(-O)-N.OH \longrightarrow R.CH_2.NO_2.$$

a) Im festen Zustand. Sowohl beim Isophenylnitromethan als auch beim *p*-Bromkörper scheint die Rückverwandlung in den tiefer schmelzenden, bezw. flüssigen Nitrokörper augenblicklich, wenn auch sehr langsam zu beginnen. Das erste Zeichen hierfür ist das Unscharfwerden, bezw. Sinken der Schmelzpunkte; alsdann wird das Isonitrophenylmethan klebrig, und nach einigen Tagen völlig flüssig, während der *p*-Bromkörper vom Schmp. 90° schon höchstens nach 12 Stunden den Schmp. 60° des echten Nitrokörpers erreicht. Gleichzeitig vermindert sich die Intensität der Eisenchloridreaction bis zum völligen Verschwinden. Diese Umlagerung geht ebenso an der Luft wie im Exsiccator über Kali oder Schwefelsäure vor sich.

Vom einfachen Isophenylnitromethan scheint eine geringe Menge in anderer Weise zersetzt zu werden; denn das so regenerirte echte Phenylnitromethan besitzt eine etwas dunklere Farbe, einen etwas fremdartigen Geruch, und meist auch eine sehr schwach saure Reaction. Vielleicht, dass hier, ähnlich den Beobachtungen von Claisen und W. Wislicenus[1]) saure Nebenproducte die Umwandlung als Katalysatoren beschleunigen. Indess scheinen sich doch auch ganz reine Präparate nicht intact zu halten. Denn der bromirte Isonitrokörper liefert völlig glatt, ohne Nebenreactionen, den scharf bei 60° schmelzenden echten Nitrokörper. Unter Wasser, bezw. unter verdünnten Säuren werden die Isonitrokörper noch rascher als in trocknem Zustande isomerisirt.

b) Die Isomerisation in Lösung ist sowohl von der Concentration als auch von der Natur des Lösungsmittels abhängig, und zwar fast genau in derselben Weise, wie dies W. Wislicenus für die Isomerisation der Phenylformylessigäther fand. Concentrirtere Lösungen sind, entsprechend ihrem grösseren Gehalt an activem Stoff, wenigstens insofern als haltbarer zu bezeichnen, als die Eisenchlorid-Reaction langsamer verschwindet, als bei verdünnteren.

[1]) Ann. d. Chem. 291, 29 und diese Berichte 28, 770.

Wichtiger ist der Einfluss des Lösungsmittels. Wässrige annähernd gesättigte Lösungen der Isonitrokörper verlieren ihre Eisenchlorid-Reaction bei mittlerer Temperatur nach etwa einer, bei 0° nach etwa 4 Stunden; sie werden hierbei gleichzeitig trüb, da der gebildete echte Nitrokörper nach den obigen Löslichkeitsbestimmungen in Wasser erheblich schwerer löslich ist.

Andere Lösungsmittel conserviren das Isoderivat besser, mit Ausnahme von Eisessig, in welchem die Eisenchlorid-Reaction ausserordentlich rasch verschwindet. Vergleicht man dagegen andere Lösungen der Isonitrokörper von gleicher Concentration und ordnet diese einschliesslich des Wassers indifferenten Lösungsmittel nach der Geschwindigkeit, mit der die Eisenchlorid-Reaction verschwindet, also nach ihrer beschleunigenden Kraft der Isomerisation, so erhält man folgende Skala der Wirksamkeit:

Wasser — Alkohol — Aether — Benzol — Chloroform.

Das Wasser beschleunigt also am meisten, es folgt der Alkohol, und hierauf der auch noch nach dem Typus des Wassers gebaute Aether; dann der ungesättigte Kohlenwasserstoff und endlich das gesättigte Methanderivat. Diese Reihenfolge, obgleich nur durch qualitative Versuche festgestellt, ist somit dieselbe, welche W. Wislicenus[1]) für die wechselseitige Isomerisation der beiden isomeren Formylphenylessigäther quantitativ gefunden hat, und die nach seinem Hinweis mit der dissociirenden Kraft und der Dielektricitätsconstante des Lösungsmittels in Beziehung steht. Damit stimmt überein, dass Säuren (und auch Eisessig) die Umlagerung in den echten Nitrokörper noch mehr beschleunigen.

Völlig glatt isomerisiren sich übrigens die Isonitrokörper zu den echten Nitrokörpern nicht unter allen Umständen. Denn wie sich bei den später folgenden Leitfähigkeitsbestimmungen herausgestellt hat, enthalten die aus gleichmolekularen Mengen von Natriumsalz und Salzsäure bereiteten Lösungen nach einiger Zeit eine geringe Menge von salpetriger Säure, und zwar die des Bromderivates mehr, als die der bromfreien Muttersubstanz. Die Bildung von Nebenproducten dürfte darauf zurückzuführen sein, dass die aromatisirten Nitroparaffine, wenn auch nur ganz untergeordnet, sich bei Anwesenheit von Säuren intramolekular in folgendem Sinne spalten: $R.HC{-}{-}NOH$
$\quad\quad\quad

B. Zur Umkehrung dieses Vorganges, der Isomerisation der indifferenten echten Nitrokörper zu den säureähnlichen Isonitrokörpern ist nur hinzuzufügen, dass die im freien Zustand völlig stabilen Nitrokörper unter dem Einflusse des Alkalis mit einer ausserordentlich grossen und nicht direct verfolgbaren Geschwindigkeit, also momentan isomerisirt werden. Dies wird schon dadurch angedeutet, dass die gegen Eisenchlorid unempfindlichen Lösungen der Nitrokörper in indifferenten Flüssigkeiten die Reaction sofort zeigen, wenn sie, selbst bei 0^0, erst mit etwas Alkali und dann mit etwas Essigsäure versetzt werden. Nun könnte man demgegenüber allerdings noch einwenden, dass durch das Alkali die Isomerisation ebenfalls nur langsam erfolge, und bei dem qualitativen Charakter der Eisenchloridreaction neben dem durch sie nachgewiesenen Isonitrokörper auch noch unveränderter echter Nitrokörper vorhanden sein könne. Man könnte ferner, was damit zusammenhängt, glauben, die beiden isomeren Nitrokörper seien Säuren, nur mit dem Unterschiede, dass der Isokörper im Vergleich zum echten Nitrokörper sehr viel stärker sei. Diese Annahme schien sogar gestützt zu werden durch das Verhalten der alkalischen Lösungen der Nitrokörper gegen Kohlensäure. Während, wie früher angegeben, die Natriumsalze des Phenylnitromethans und Bromphenylnitromethans durch Salzsäure sofort in Form der festen Isonitrokörper gefällt werden, wird gemäss der älteren Vorschrift zur Darstellung des Phenylnitromethans, durch Einleiten von Kohlendioxyd, aber erst allmählich und unvollständig, der echte Nitrokörper gefällt, während aus den Mutterlaugen durch Mineralsäuren noch der Isonitrokörper niedergeschlagen wird. Man könnte darnach zu der Deutung verleitet werden, als ob die alkalische Lösung des Phenylnitromethans ein Gemisch der isomeren Salze $C_6H_5(CHNO).ONa$ und $C_6H_5 . CHNa.NO_2$ enthalte, als ob der echte Nitrokörper also ebenfalls eine Säure sei, welche nur als schwächer, bereits durch Kohlensäure ausgefällt werde, während der stärker saure Isonitrokörper erst durch Salzsäure verdrängt werde. Die unmittelbar folgenden, und gerade auch zur Entscheidung dieser Frage angestellten Leitfähigkeitsversuche beweisen indess direct das Unzulässige derartiger Annahmen und Vorstellungen, da sie darthun, dass der echte Nitrokörper völlig indifferent, also nicht einmal eine äusserst schwache Säure ist. Die obigen Erscheinungen können darnach nur so gedeutet werden: Die alkalischen Lösungen der Nitrokörper enthalten ausschliesslich die Salze der Isonitrokörper, also das Metall am Sauerstoff gebunden oder mit anderen Worten: der indifferente echte Nitrokörper wird durch Alkali augenblicklich (d. i. im Momente des Gelöstwerdens) in Isonitrokörper verwandelt. Durch die sehr schwache Kohlensäure wird zuerst nur eine so geringe Menge des Isonitrokörpers in Freiheit gesetzt, dass sie sich in der Lösung bereits zum echten Nitrokörper

isomerisirt und alsdann als solcher ausscheidet. Durch diese Isomerisation wird aber ein indifferenter Stoff gebildet, dadurch das Gleichgewicht zwischen Kohlensäure und Isonitrokörper bezw. ihren Salzen gestört, d. i. wiederum eine bestimmte (sehr geringe) Menge des letzteren durch die erstere verdrängt, u. s. w. Im Gegensatz hierzu wird durch überschüssige starke Säuren der Isonitrokörper augenblicklich und vollständig abgeschieden, so dass er nicht Zeit findet, sich in Lösung zu isomerisiren. Thatsache ist es jedenfalls, dass nicht nur die Natur der Säure, sondern mindestens ebenso sehr die Zeit des Ausscheidens bei diesem Vorgang eine Rolle spielt. Leitet man nämlich in die Lösung des Natriumsalzes einen mit sehr wenig Salzsäuregas beladenen Luftstrom, so fällt ein halbfestes Gemisch der beiden isomeren Nitrokörper aus.

Leitfähigkeitsbestimmungen der Salze und der freien isomeren Nitrokörper

(ausgeführt von Hrn. W. Davidson).

Diesen Versuchen, welche für die Auffassung der Isomerie, und namentlich für die Entscheidung der Frage wichtig waren, ob die echten Nitrokörper Säuren oder indifferente Stoffe sind, standen wegen der leichten, und wie es sich zeigte, unter gewissen Bedingungen nicht einmal glatten Isomerisation der Isonitrokörper einige Schwierigkeiten entgegen, welche indess von Hrn. Davidson überwunden worden sind.

Wir knüpften zunächst an die Beobachtung Holleman's[1]) an, welche zugleich den ersten indirecten Nachweis für die Existenz der säureähnlichen Isonitrokörper enthält: dass die Leitfähigkeit einer mit der äquivalenten Menge von Salzsäure versetzten Lösung von Nitrophenylnitromethannatrium sehr rasch abnimmt, entsprechend der Verwandlung des Isonitrokörpers in eine schlechter leitende Substanz, d. i. den echten Nitrokörper. Auffallend an diesem Versuche ist indess, dass die Leitfähigkeit von $(NO_2 . C_6H_4CHNO)ONa + HCl)$, die unmittelbar nach der Mischung $\mu = 244.5$ betrug, ziemlich rasch bis auf $\mu = 183.3$ sank, alsdann aber constant blieb, ohne bis zu der reinen Kochsalzlösung ($\mu = 112.5$) herabzugehen. Man hätte hierdurch zu der Annahme verleitet werden können, dass der durch Isomerisation gebildete echte Nitrokörper doch leite, also eine Säure sei; wennschon eine schwächere, als der ursprünglich vorhandene Isonitrokörper. Allein die Differenzen der Leitfähigkeitszahlen sind anders zu erklären, wie sich aus den folgenden Versuchen ergiebt, die von Hrn. Davidson auf analoge Weise mit dem Natriumsalz des Isophenylnitromethans und des *p*-Bromderivates angestellt wurden.

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 14, 121.

A. Versuche mit Phenyl-Isonitromethannatrium.

Zur Orientirung wurde zunächst die Leitfähigkeit des reinen Natriumsalzes an sich bestimmt, und zwar, da die nachherige Untersuchung der mit 1 Mol. Salzsäure versetzten Lösungen zum Theil bei 25°, zum Theil aber wegen der grossen Geschwindigkeit der Isomerisation auch bei 0° ausgeführt wurden, ebenfalls bei diesen zwei Temperaturen:

Bei 0° und $v = 32$ gef. $\mu_1 = 38.5$, $\mu_2 = 38.9$.
» 25° » $v = 32$ » $\mu = 75.8$.

Die Leitfähigkeit war auch nach einiger Zeit noch dieselbe, das Salz also in wässriger Lösung intact geblieben.

Leitfähigkeit von $C_6H_5 . CH . N . ONa + HCl$ bei 0°.

Gleichmolekulare Lösungen der Componenten von der Verdünnung $v = 32$ wurden möglichst bei 0° gemischt und dadurch auf die Verdünnung $v = 64$ gebracht. Hierbei war eine Temperaturerhöhung auf etwa 2° nicht zu vermeiden. Nach der Mischung wurde die Leitfähigkeit möglichst bald in bestimmten Zeitintervallen gleichzeitig mit der Temperatur bestimmt; die geringen Correcturen in Folge der anfangs etwas erhöhten Temperatur sind in der folgenden Tabelle von den Werthen der Leitfähigkeit bereits in Abzug gebracht:

Nach 3 Minuten	$\mu = 69.6$.	Nach 60 Minuten	$\mu = 63.7$.
» 5 »	$\mu = 68.1$.	» 95 »	$\mu = 62.7$.
» 20 »	$\mu = 67.0$.	» 145 »	$\mu = 62.1$.

Nach 180 Minuten $\mu = 62.0$; constant.

Die Leitfähigkeit, die unmittelbar nach der Mischung, also beim Beginn der Isomerisation jedenfalls erheblich über 70 betragen hätte, war also im Verlaufe und bei Beendigung der Umlagerung auf 62 gesunken; sie blieb alsdann auch nach drei Stunden constant, obgleich bis dahin noch eine sehr schwache Eisenchloridreaction, Spuren des noch unveränderten Isonitrokörpers andeutend, nachzuweisen war. Aber auch bei unseren Versuchen sank sie nicht auf die des Kochsalzes, denn es wurde gefunden:

Für NaCl bei 0° $v = 64$, $\mu = 60$.

Dieser constant bleibende Ueberschuss von 2 Einheiten ist indess nicht als die Leitfähigkeit des echten Nitrokörpers zu deuten: denn die durch Abscheidung des sehr schwer löslichen echten Phenylnitromethans etwas getrübte Flüssigkeit reagirte zwar so gut wie neutral, enthielt aber gewisse Mengen von salpetriger Säure, welche durch Jodkaliumstärke in essigsaurer Lösung nachgewiesen wurde. Das Auftreten dieser Säure bedeutet also das Vorhandensein einer Nebenreaction, der zufolge der Isonitrokörper unter den obwaltenden Bedingungen nicht glatt isomerisirt, sondern, wenn auch in sehr geringem Maasse,

gespalten und in gut leitende Elektrolyte d. i. wohl primär in $C_6H_5 . CHO$ und NOH, secundär in C_6H_5COOH und NO_2H übergeführt wird. Auf diese ist, wie die späteren Leitfähigkeitsbestimmungen beweisen, in der That das Plus von 2 Einheiten gegenüber der Kochsalzlösung zurückzuführen.

Bei 25° tritt diese Nebenreaction noch etwas mehr hervor; denn es betrug die Leitfähigkeit der vermischten Lösungen bei $v = 64$:

Nach 1 Minute	$\mu = 120.9$.	Nach 15 Minuten	$\mu = 116.9$.
» 3 »	$\mu = 118.2$.	» 25 »	$\mu = 116.9$.
» 9 »	$\mu = 117.2$.	constant.	

Die Differenz gegenüber der Leitfähigkeit einer gleichverdünnten Kochsalzlösung (NaCl μ_{64} bei 25° = 110) beträgt also fast 7 Einheiten; sie ist also selbst unter Berücksichtigung des Umstandes, dass die Leitfähigkeit bei 25° rund das Doppelte der Leitfähigkeit bei 0° beträgt, mehr als zweimal so gross, als die Differenz bei dem bei 0° ausgeführten Versuch. Die Menge der gebildeten salpetrigen Säure wurde hier durch Titration mit Thiosulfat nach Zusatz von Jodkalium und Essigsäure bestimmt; sie entsprach rund $^1/_{1700}$ Normallösung.

Ein Vergleich beider Versuchszahlen zeigt ferner, wie ausserordentlich rasch die Geschwindigkeit der Isomerisation mit der Temperatur wächst: während die Leitfähigkeit bei 0° erst nach etwa 145 Minuten constant wurde, nahm sie bei 25° schon nach 15 Minuten nicht mehr ab. Der allein leitende Isokörper wird also bei 25° etwa zehnmal so rasch als bei 0° durch Isomerisation in den nicht leitenden echten Nitrokörper verwandelt.

B. Versuche mit *p*-Bromphenyl-Isonitromethannatrium in ganz derselben Weise angestellt, ergaben:

Leitfähigkeit des Salzes bei 25°: $v = 32$, $\mu = 73.6$.
$v = 128$, $\mu = 79.9$.

Leitfähigkeit von $C_6H_4Br . CH . N . ONa + HCl$; wegen der geringeren Wasserlöslichkeit des bromirten Nitrokörpers nicht bei 0° und $v = 64$, sondern nur bei 25° und bei $v = 256$ ausführbar; ergab

nach 1.5 Minuten	$\mu = 151.4$	nach 8.5 Minuten	$\mu = 130.7$
» 3.0 »	$\mu = 139.7$	» 22.0 »	$\mu = 129.2$
» 6.5 »	$\mu = 132.6$	» 45.0 »	$\mu = 129.5$.

Alsdann blieb die Leitfähigkeit constant; die Lösung zeigte gleichzeitig keine Eisenchloridreaction mehr, reagirte sehr schwach sauer gegen empfindliches Lakmus und enthielt zufolge der Titration eine relativ bedeutende Menge von salpetriger Säure, die ca. $^1/_{350}$ Normallösung entsprach. In Uebereinstimmung hiermit ist die Differenz gegenüber einer reinen Chlornatriumlösung ($\mu_{256} = 114.4$) noch

bedeutender, als beim bromfreien Nitrokörper; sie beträgt hier 15, dort nur 7 Einheiten. Dies scheint, gerade auch mit Rücksicht auf die von Holleman mit dem nitrirten Phenylnitromethan erhaltenen Resultate, darauf hinzudeuten, dass mit der Zunahme des negativen Charakters der Isonitrokörper die glatte Isomerisation immer mehr durch die oben bereits erwähnte Nebenreaction des intramolekularen Zerfalls gestört wird.

C. Versuche mit den freien Nitrokörpern

wurden mit Rücksicht darauf, dass das echte Phenylnitromethan, weil flüssig, keine Garantien für absolute Reinheit bietet, mit den bromirten Nitrokörpern ausgeführt.

Leitfähigkeit von normalem Bromphenylnitromethan, $C_6H_4Br.CH_2.NO_2$. Reiner, bei 60° schmelzender Nitrokörper wurde bei gewöhnlicher Temperatur mit Leitfähigkeitswasser anhaltend geschüttelt und dann auf 0° abgekühlt:

Spec. Leitfähigkeit dieser Lösung bei 0° $= 3.4 \times 10^{-6}$;
» » des Wassers » 0° $= 2.5 \times 10^{-6}$;

woraus das wichtige Resultat folgt: Die Lösung des echten Nitrokörpers leitet so gut wie gar nicht besser als reines Wasser: der echte Nitrokörper ist nicht nur nicht eine sehr schwache, sondern überhaupt gar keine Säure.

Nachträglich wurde durch Aetherextraction des klaren Filtrates und Wägen des Rückstandes die Concentration bestimmt; 100 g der Lösung von 0° enthielten danach 0.0078 g Nitrokörper, oder die Lösung war rund $^1/_{2780}$ normal, woraus sich berechnen würde:

μ_{2780} für die Lösung $= 9.4$,
μ_{2780} » das Wasser $= 6.9$,

welche minimale Differenz sehr wohl auf die Aufnahme von Luftkohlensäure beim Bereiten der Lösung zurückzuführen ist.

Die Leitfähigkeit des Iso-Bromphenylnitromethans, $C_6H_4Br.CH.N.OH$ (O), konnte wegen seiner rapiden Isomerisation nach verschiedenen vergeblichen Versuchen nur folgendermaassen befriedigend bestimmt werden: Der bei 0° mit Salzsäure ausgefällte und mit Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaction ausgewaschene Isonitrokörper wurde noch feucht in einer zur Lösung unzureichenden Menge von Leitfähigkeitswasser bei 0° mit einer Turbine verrührt. Aus dieser noch feste Substanz enthaltenden Flüssigkeit wurden von Zeit zu Zeit Proben zur Leitfähigkeitsbestimmung entnommen. Unter diesen Bedingungen wurde der Erwartung gemäss der durch die spontane Isomerisation des gelösten Isonitrokörpers zu erwartende Fehler dadurch compensirt, dass in dem Maasse, als der Isonitrokörper durch Isomerisation verschwand,

immer neue Mengen aus den suspendirten Partien in Lösung gehen konnten. Dass der gebildete echte Nitrokörper auf die Leitfähigkeit keinen Einfluss hat, ergiebt sich aus der vorgehenden Bestimmung; dass letzterer die Löslichkeit des ersteren nicht wesentlich beeinflussen kann, folgt aus der Theorie der Lösungen und wird vor allem durch die sehr constant bleibenden Werthe der Leitfähigkeit (s. unten) bewiesen. Nach den Messungen wurde in der ursprünglichen Lösung durch Filtriren und Ausäthern eines bestimmten Volums und Wägen des Rückstandes der Gehalt an gelöstem Isonitrokörper (der jetzt natürlich grösstentheils isomerisirt war) annähernd bestimmt. 100 g Lösung enthielt danach 0.057 g Isonitrokörper, woraus sich ergab: $v = 388$.

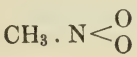
Nach	5	Minuten	Rühren	Leitfähigkeit	$\mu = 23.2$
»	15	»	»	»	$\mu = 29.4$
»	25	»	»	»	$\mu = 30.2$
»	35	»	»	»	$\mu = 30.4$
»	40	»	»	»	$\mu = 30.8$
»	60	»	»	»	$\mu = 30.5$.

Wie man sieht, bleiben die Werthe mit Ausnahme des ersten, der einer noch nicht gesättigten Lösung entspricht, vorzüglich constant. Die Untersuchung der Leitfähigkeit des Isokörpers bei verschiedenen Verdünnungen und damit die Berechnung einer Dissociationsconstanten war natürlich wegen seiner Isomerisation nicht möglich; immerhin zeigt die obige Bestimmung:

Isonitrokörper sind deutlich ausgesprochene Säuren, und zwar anscheinend sogar erheblich stärker als Essigsäure, jedesfalls aber unvergleichlich viel stärker als Kohlensäure.

Auf Grund dieser Ergebnisse glauben wir auch, in Uebereinstimmung namentlich mit Nef und Claisen, der immer noch weitverbreiteten Ansicht von der »Fernwirkung gewisser negativer Gruppen (NO_2, CO, $COOC_2H_5$ u. a.)« und des durch sie angeblich hervorgerufenen Sauerwerdens eines an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatoms entgegentreten zu sollen. Denn die echten Phenylnitromethane, z. B. $BrC_6H_4 . CH_2 . NO_2$ sind nachgewiesener Maassen nicht einmal spurenweise sauer, trotz des von zwei negativen Gruppen (darunter die wohl negativste Nitrogruppe) eingerahmten Methylens. Es wird also bei der Salzbildung nicht das Metall an Stelle eines Methylenwasserstoffs eingesetzt, sondern an Sauerstoff gebunden; die Salze entsprechen nicht der Formel $R . CHNa . NO_2$, sondern der Formel $R . (CHNO) . ONa$. Das heisst: Phenylnitromethan und die übrigen primären Nitrokörper werden durch Berührung mit Alkalien zu einer ihnen isomeren hydroxylhaltigen Säure, dem Isonitrokörper, isomerisirt, und functioniren also nur scheinbar, d. i. indirect, als Säuren.

Nur sei noch bemerkt, dass diese Sätze betr. der Nitrokörper durch die Arbeiten von Michaël, Nef und Holleman zwar bereits wahrscheinlich gemacht, aber doch erst durch die Entdeckung der zwei Isomeren und ihren Vergleich namentlich auch hinsichtlich der Leitfähigkeit bewiesen worden sind. So folgt auch erst daraus sicher die anfangs von Nef bezweifelte Thatsache[1]), dass die normalen freien Nitrokörper eine andere Constitution haben, als ihre Salze. Ferner, was in einer späteren Mittheilung ausführlich wiedergegeben werden wird, dass die Constitution der einfachsten fetten Nitrokörper und ihrer Salze den folgenden Formeln entspricht:



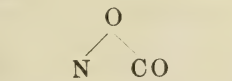
Freies Nitromethan

Nitromethan-Natrium

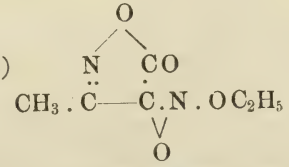
obgleich die Isomerie zwischen den freien Nitrokörpern sich hier nicht direct, sondern nur indirect, wegen allzu leichter Umlagerung des freien Isonitromethans in echtes Nitromethan, nachweisen lässt.

Die Thatsache, dass die bisher für tautomer gehaltenen Formen der Nitrokörper beide existiren und dass in den Nitroparaffinsalzen das Metall am Sauerstoff gebunden ist, macht es von vornherein wahrscheinlich, dass auch die Salze der Nitroparaffine bei der Alkylirung entweder als echte Tautomere zwei Aether, oder mindestens einen Sauerstoffäther erzeugen werden. Wenn auch derartige Versuche mit Rücksicht auf diejenigen von Holleman nicht ausgeführt werden sollen, so sei doch darauf hingewiesen, dass trotz der gerade bei den einfachsten Nitroparaffinen zu complicirten Producten, Isoxazolen, führenden Alkylirung[2]) für einen Nitrokörper bereits eine glatte Alkylirung in obigem Sinne bekannt ist. Dem aus dem Nitromethyloxazolonsilber durch Jodäthyl erhaltene Aethyläther[3]) wird allerdings vom Autor die Formel eines Stickstoffäthers (1) zugeschrieben. Da die Verbindung sich aber nach seinen Angaben glatt zu dem ursprünglichen Nitrokörper verseifen lässt, so ist diese Formel unzweifelhaft durch die eines Sauerstoffäthers, wohl von der Formel (2) zu ersetzen:

(1)



(2)



wobei allerdings die Möglichkeit noch zu berücksichtigen ist, dass

[1]) Vergl. Claisen, Ann. d. Chem. 291, 43.

[2]) Dunstan und Dymond, diese Berichte 24, Ref. 767.

[3]) Jovitschitsch, diese Berichte 28, 2093.

der ursprüngliche Nitrokörper in Folge der Anwesenheit der Gruppe $CO \cdot CHNO_2$ auch tautomer gemäss der Formel $C(OH) = C \cdot NO_2$ reagiren, also einen Aether mit der Gruppe $C(OC_2H_5) : CNO_2$ liefern könnte.

Endlich sei bemerkt, dass die Beziehungen zwischen den drei structurisomeren Verbindungen von der empirischen Formel $R \cdot CNO_2H_2$: dem echten Nitrokörper, dem Isonitrokörper und der Hydroxamsäure[1]), von welchen die mittlere Verbindung je nach den Versuchsbedingungen in eines der beiden Endglieder übergeht, gerade durch die von uns dem Isonitrokörper beigelegte Structurformel sehr ungezwungen wiedergegeben wird:

Je nachdem bei dem Mittelglied (2) der aus Kohlen-, Stick- und Sauerstoff bestehende Ring zwischen Stickstoff und Sauerstoff oder zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff geöffnet wird, erscheint durch intramolekulare Umlagerung entweder der echte Nitrokörper (1) oder die Hydroxamsäure (3):

$$\overset{(1)}{R \cdot CH_2 \cdot N{<}\overset{O}{O}} \qquad R \cdot \overset{(2)}{CH} \cdot N \cdot OH \quad (O) \qquad R \cdot \overset{(3)}{C(OH)} = N \cdot OH.$$

Molekulargewicht der Isonitrokörper und ihrer Salze.

Bereits in unserer ersten Mittheilung haben wir auf eine eigenthümliche Abnormität hingewiesen, welche bei der Molekulargewichtsbestimmung des festen Isophenylnitromethans in verschiedenen indifferenten Lösungsmitteln beobachtet wurde. Wir führen von verschiedenen Versuchen nur einen an, der die betr. Erscheinungen besonders deutlich zu erkennen giebt:

In 17 g Benzol 0.1387 g Isophenylnitromethan gelöst. Ursprünglicher Gefrierpunkt des Benzols 2.563°. Erster Erstarrungspunkt in der folgenden Tabelle unmittelbar nach eingetretener Lösung, die drei folgenden von je 8 zu 8 Minuten, der vorletzte etwa nach 1 Stunde, der letzte nach etwa $1^1/_2$ Stunde bestimmt. Die daraus berechneten Mol.-Gew. daneben verzeichnet:

$E_1 = 2.370°$	Mol.-Gew. gef.	210
$E_2 = 2.362$	» »	202
$E_3 = 2.353$	» »	191
$E_4 = 2.340$	» »	182
$E_5 = 2.303$	» »	156
$E_6 = 2.280$	» »	141

Mol.-Gew. $C_6H_5 \cdot \overset{O}{\diagdown\diagup} CH - N \cdot OH = 137$

Wie man sieht, sind die Werthe des Molekulargewichts in Benzollösung anfangs um das $1^1/_2$fache grösser, als die nach der einfachen Formel berechneten, eine Differenz, welche etwaige Versuchsfehler weit übersteigt. Die Werthe sinken mit der Zeit jedoch sehr rasch,

[1]) Vergl. z. B. Nef, diese Berichte 29, 1218.

fallen alsdann fast mit denen des normalen Molekulargewichts zusammen und bleiben jetzt constant. Gleichzeitig mit dem Fallen des Molekulargewichts wird aber auch, zufolge eines hier nicht im Einzelnen angeführten Controlversuches, die Eisenchloridreaction schwächer und verschwindet vollständig, nachdem das Molekulargewicht constant geworden ist. In Eisessiglösung wurde sogar fast augenblicklich das einfache Molekulargewicht gefunden; alsdann war aber auch nach Beendigung des Versuchs die Flüssigkeit unempfindlich gegen Eisenchlorid geworden. Diese Erscheinungen sind also folgendermaassen zu deuten:

Der nach beendeter Isomerisation gebildete echte Nitrokörper besitzt unzweifelhaft das einfache Molekulargewicht, der Isonitrokörper dagegen höchst wahrscheinlich das doppelte Molekulargewicht.

Nur unter dieser Annahme ist das allmähliche Sinken der Werthe des Molekulargewichts verständlich; die Isomerisation verläuft danach thatsächlich folgendermaassen:

$$\left(\begin{matrix} C_6H_5 . CH . N . OH \\ \quad\quad\quad O \end{matrix}\right)_2 \rightarrow 2\, C_6H_5 . CH_2 . NO_2$$

Und wenn auch der erste bestimmbare Anfangswerth (210) bereits erheblich unter dem für die doppelte Molekularformel berechneten Werthe (274) liegt, so dürfte dies durch die bereits während des Lösens beginnende und auch durch die zufolge der obigen Leitfähigkeitsbestimmungen rapid fortschreitende Isomerisation zu dem echten Nitrokörper vom Mol.-Gew. 132 genügend erklärt sein.

Im Gegensatz hierzu sind aber die Salze der Isonitrokörper mindestens in wässriger Lösung auf die einfache Molekularformel zurückzuführen, wie sich aus folgendem Versuch ergiebt:

0.0827 g Isophenylnitromethannatrium in 17.9 g Wasser gelöst; Depression 0.1219°; woraus sich unter Berücksichtigung des Umstandes, dass das Salz in zwei Ionen dissociirt ist, ergiebt: Mol.-Gew. gef. = 144. Ber. für $C_6H_5 . CHNO . ONa = 159$.

Die Salze der Isonitrokörper, bezw. ihre Ionen sind also monomolekular. Die Isonitrokörper sind also hinsichtlich ihres Molekularzustandes der Essigsäure vergleichbar; beide sind wohl an sich bimolekular, aber in Form von Salzen, d. i. als Ionen, monomolekular. Es kann deshalb, wie dies im Vorhergehenden stets geschehen, mit demselben Rechte wie für die Essigsäure, so auch für die Isonitrokörper, die einfache Formel angewendet werden.

Vergleich von Nitro- und Isonitrokörpern einerseits mit Ketonen und Enolen andererseits.

Der an den aromatisirten Nitroparaffinen nachgewiesene Fall einer Structurisomerie bei Kohlenstickstoffverbindungen gemäss den Formeln $R . CH_2 . NO_2$ und $R(CH . NO) . OH$

fordert zum Vergleich auf mit den von Claisen, Guthzeit und W. Wislicenus entdeckten structurisomeren Kohlenstoffverbindungen mit den Gruppen

$$R.CH_2.CO \text{ und } R.CH:C.OH.$$

In beiden Fällen ist die Isomerie durch die Umstellung eines Wasserstoffatomes bedingt und deshalb sehr labil, so dass sie bisher überhaupt nur an einigen wenigen Repräsentanten dieser Körpergruppen hat nachgewiesen werden können. Namentlich die von Claisen ausführlich untersuchte Isomerie des »Tribenzoylmethans« und des »Mesityloxydoxaläthers«, die schon an sich durchsichtiger ist als die Isomerie der »Phenylformylessigäther« von W. Wislicenus, zeigt vielfach eine sehr grosse Analogie mit der Isomerie der aromatisirten Nitroparaffine.

Sowohl die echten Ketone als auch die echten Nitrokörper, d. i. die Gruppen $CH_2.CO$ und $CH_2.NO_2$, sind an sich indifferent, sowohl gegen Alkalien als auch gegen Eisenchlorid. Beide werden aber durch Alkalien zu den hydroxylhaltigen Enolen und Isonitrokörpern mit den Gruppen $(CH:C)OH$ und $(CH.NO).OH$ isomerisirt. Nur diese letzteren sind direct salzbildend, also säureähnlich; nur diese zeigen ferner auch die Eisenchloridreaction. Die Salze beider Gruppen enthalten also das Metall nicht gemäss der älteren, weitverbreiteten Anschauung am Kohlenstoff, sondern am Sauerstoff gebunden[1]).

[1]) Die Isomerie der Phenylformylessigäther weicht von diesen beiden Typen mehrfach, namentlich durch die Existenz zweier isomeren Salzreihen ab. Nur um dem Einwande von dritter Seite zu begegnen, dass damit die von mir stets bezweifelte Existenz structurisomerer Salze mit verschiedener Bindungsweise des Metallions nachgewiesen sei — ein Zweifel, der sich z. B. gegenüber den angeblich structurisomeren Salzen $R.NK.NO$ und $R.N:N.OK$ durchaus bestätigt hat, — sei auf die folgende, von mir gegenüber meinem Freunde Wislicenus privatim stets vertretene und von ihm auch in seiner Publication angedeutete andere Auffassung dieser Verhältnisse in aller Kürze hingewiesen: Dass die beiden freien Ester zwar structurisomer seien, im Sinne der Formeln $CO\,OC_2H_5(C_6H_5)CH - CHO$ und $CO\,OC_2H_5(C_6H_5).C = CH(OH)$, dass aber die beiden isomeren Salzreihen sich von derselben Enolformel ableiten, das Metall am Sauerstoff enthalten, also stereoisomer sein könnten. Allerdings müsste alsdann von den zwei Stereoisomeren,

$$\begin{array}{ccc} HO.\dot{C}.H & & H.\dot{C}.OH \\ C_6H_5.\dot{C}.CO\,OC_2H_5 & \text{und} & C_6H_5.\dot{C}.CO\,OC_2H_5 \end{array},$$

das eine im Augenblicke des Freiwerdens aus seinen Salzen in die Aldolform verwandelt werden, während das andere die Enolform besser conservirt. In wie weit diese Annahme, durch die auch einige andere Schwierigkeiten beseitigt werden würden, berechtigt ist, wird die Zukunft lehren. Jedenfalls dürfte sie zu berücksichtigen sein — um damit auch, worauf es hier allein ankommt — den Zweifel an der Existenz structurisomerer Salze mit verschiedener Bindungsweise des Metalls.

Neben dieser Uebereinstimmung besteht jedoch auch ein Unterschied. Wie die genannten Autoren hervorheben, gehen die beiden structurisomeren Kohlenstoffverbindungen im freien Zustande langsam in einander über und erzeugen leicht ein je nach der Temperatur und nach der Natur des Lösungsmitttels wechselndes Gemisch. Derartiges ist bei den structurisomeren Kohlenstickstoffverbindungen nicht zu beobachten. Der echte Nitrokörper bleibt in freiem Zustande völlig intact; der Isonitrokörper isomerisirt sich in freiem Zustande mit sehr grosser Geschwindigkeit vollständig zu dem neutralen Nitrokörper.

Während also die Gruppirungen $CH_2 . CO$ und $CH : C . OH$ in freiem Zustande beiderseits bis zu einem gewissen Grade stabil sind, ist von den Gruppirungen $CH_2 . NO_2$ und $CHNO . OH$ in freiem Zustand ausschliesslich die erstere stabil. Diese Erscheinung steht, wie demnächst allgemeiner in den »Annalen der Chemie« ausgeführt werden wird, damit in Zusammenhang, dass mit dem Zurücktreten des Kohlenstoffs in dem isomeriebildenden Atomcomplex die Structurisomerie selbst zurücktritt, d. i. noch labiler wird.

---

422. Ernst Täuber und Franz Walder: Zur Kenntniss der γ-Amidonaphtolsulfosäure.

[Mittheilung aus dem technol. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 6. August.)

Als γ-Amidonaphtolsulfosäure bezeichnet man die durch Verschmelzen der 2-Amidonaphthalin-6.8-Disulfosäure mit Alkalien entstehende Amidooxynaphtalinmonosulfosäure[1]). Diese Säure besitzt ein erhebliches technisches Interesse, weniger deshalb, weil sie selbst diazotirbar ist und daher als active Azocomponente aufzutreten vermag, sondern namentlich aus dem Grunde, weil sie sich mit Diazoverbindungen sowohl in schwach saurer, wie auch in alkalischer Lösung zu Azofarbstoffen combinirt, welche zum Theil werthvolle tinctorielle Eigenschaften besitzen.

Die γ-Amidonaphtolsulfosäure betrachtet man allgemein als 2-Amido-8-Oxynaphtalin-6-Monosulfosäure, eine Annahme, deren Richtigkeit durch die Bildungsweise der Säure allerdings in hohem Grade wahrscheinlich gemacht wird; denn im Allgemeinen werden in der Kalischmelze α-Sulfogruppen leichter durch Hydroxyle ersetzt als β-Sulfogruppen. Da aber auch diese Regel bereits Ausnahmen besitzt, so war der sichere Beweis für die bezeichnete Constitution noch zu erbringen und auch die Möglichkeit, dass die γ-Säure

[1]) Farbwerke Höchst D. R.-P. 53076 (erloschen).

2-Amido-6-Oxynaphtalin-8-Monosulfosäure sei, in Erwägung zu ziehen. Um nun diese Frage zur sicheren Entscheidung zu bringen, wurde die Amidogruppe der γ-Amidonaphtolsulfosäure durch die Hydrazingruppe und diese durch Wasserstoff ersetzt. Es musste hierbei, je nachdem die γ-Amidonaphtolsulfosäure 2-Amido-8-Oxy-6-Monosulfosäure oder 2-Amido-6-Oxy-8-Monosulfosäure ist, entweder 1-Oxynaphtalin-3-Monosulfosäure oder 2-Oxynaphtalin-4-Monosulfosäure gebildet werden. Der Versuch hat gezeigt, dass die entstehende Säure 1-Oxynaphtalin-3-Monosulfosäure ist; denn bei Behandlung derselben mit Natriumamalgam entstand reines α-Naphtol. Damit ist der sichere Beweis geliefert, dass die γ-Amidonaphtolsulfosäure thatsächlich, wie man bisher angenommen hat, 2-Amido-8-Oxynaphtalin-6-Monosulfosäure ist.

Bei dem Arbeiten mit der citronengelben Diazoverbindung der γ-Amidonaphtolsulfosäure machten wir die Beobachtung, dass die Diazosulfosäure durch Einwirkung von Alkalien sofort in einen intensiven, blauen Farbstoff übergeht. Die nähere Verfolgung dieser Beobachtung zeigte uns, dass die Farbstoffbildung ohne jede Stickstoffentwicklung stattfindet, dass also der Farbstoff noch die procentische Zusammensetzung der Diazosulfosäure besitzt.

Die γ-Amidonaphtolsulfosäure bildet in reinem Zustande weisse Nädelchen, die in Wasser auch in der Wärme sehr schwer löslich sind. Die alkalischen Lösungen der Säure sind luftempfindlich. Die Salze der Alkalien und der alkalischen Erden sind leicht löslich. Das normale Bleisalz bildet schwer lösliche, seidenglänzende Nädelchen, die Krystallwasser enthalten. Ammoniakalische Silber- und Kupferlösungen werden durch die Säure reducirt. Durch salpetrige Säure wird die γ-Amidonaphtolsulfosäure in die schwer lösliche, citronengelbe Nädelchen bildende Diazosulfosäure übergeführt. Ueberschüssige salpetrige Säure wirkt nicht auf die Diazoverbindung ein; Nitrosirung findet also nicht statt. Durch Einwirkung von wässrigen Alkalien oder kohlensauren Alkalien geht die Diazosulfosäure augenblicklich in einen tiefblauen Farbstoff über. Bei dieser Reaction findet, wie durch besondere Versuche festgestellt wurde, keine Stickstoffentwicklung statt, selbst beim Erwärmen des Reactionsgemisches auf 100° tritt keine Gasentwicklung ein. Die glatte Bildungsweise des Farbstoffs in der Kälte führt zu der Annahme, dass demselben die gleiche procentische Zusammensetzung zukommt, wie der verwendeten Diazosulfosäure, eine Annahme, die auch durch die Analyse bestätigt wird.

Analyse: Ber. für $(C_{10}H_6N_2SO_4)_n$.

Procente: N 11.2.

Gef. » » 11.02.

Der Farbstoff ist in Wasser sehr schwer, in ätzenden Alkalien leichter löslich. Durch conc. oder rauchende Schwefelsäure wird er in der Kälte nicht verändert, dagegen scheint er in der Wärme eine tiefgreifende Zersetzung zu erleiden, denn er löst sich nach dem Erwärmen mit conc. Schwefelsäure nicht mehr mit blauer, sondern mit röthlich-brauner Farbe.

Durch saure Zinnchlorürlösung lässt sich die γ-Diazonaphtolsulfosäure leicht in die entsprechende Hydrazinsulfosäure umwandeln. Zur Darstellung der letzteren aus γ-Amidonaphtolsulfosäure verfuhren wir wie folgt:

120 g technischer γ-Amidonaphtolsulfosäure wurden in 400 ccm Wasser und 75 g krystallisirter Soda unter Erwärmen gelöst. Zu der abgekühlten Lösung wurden dann unter Umrühren 300 ccm 20procentiger Salzsäure zugefügt, wodurch die Sulfosäure in dem für die Diazotirung geeigneten, fein vertheilten Zustande abgeschieden wurde. Nun wurde unter beständiger äusserer Eiskühlung und unter fortwährendem Rühren eine Lösung von 40 g Natriumnitrit in 100 ccm Wasser allmählich innerhalb einer Stunde zufliessen gelassen, wobei die weisse Amidooxysulfosäure in die in rohem Zustande ockergelbe Diazooxysulfosäure überging. Die letztere wurde abfiltrirt, ein wenig ausgewaschen und dann in feuchtem Zustande in eine mit Kältemischung gekühlte Lösung von 350 g krystallisirtem Zinnchlorür in 1 L 25procentiger Salzsäure portionenweise unter Umrühren eingetragen. Hierauf wurde die Reactionsmischung langsam auf dem Wasserbade erwärmt und die gebildete, krystallinische Hydrazinsulfosäure nach dem Erkalten abgesaugt. Das Rohproduct wurde sodann in wässriger Soda unter Zusatz von Natriumsulfit gelöst, die Lösung durch Kochen mit Blutkohle entfärbt und angesäuert. Die Säure schied sich beim Abkühlen der Lösung in farblosen, zu Büscheln vereinigten Nadeln aus.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{10}N_2SO_4$.

Procente: C 47.25, H 3.94.

Gef. » » 47.45, » 4.30.

Die γ-Hydrazinnaphtolsulfosäure ist in kaltem Wasser schwer, in heissem einigermaassen leicht löslich; sie ist weniger luft- als lichtempfindlich, namentlich im directen Sonnenlicht färbt sie sich sehr bald roth. Mit Diazoverbindungen kuppelt sich die Säure in alkalischer und in essigsaurer Lösung zu Azofarbstoffen.

Fehling'sche Lösung wird, ebenso wie saure Kupferoxydlösungen, von der Säure sofort reducirt. Die Hydrazinoxysulfosäure geht dabei unter Stickstoffentwicklung in die 1-Oxynaphtalin-3-Monosulfosäure über. Zur Darstellung dieser Säure wurde die Hydrazinsulfosäure in Wasser suspendirt und unter Erwärmen auf dem Wasserbade und

häufigem Umschütteln portionenweise eine Auflösung von etwas mehr als der berechneten Menge Kupfervitriol zugefügt. Nachdem die Stickstoffentwicklung beendet war, wurde vom ausgeschiedenen Kupferoxydul abfiltrirt, das in Lösung befindliche Kupfer mit Schwefelwasserstoff und die Hauptmenge der Schwefelsäure mit Barytwasser ausgefällt.

Es wurde auf diese Weise eine Lösung von freier Naphtolsulfosäure, die noch eine kleine Menge Schwefelsäure enthielt, gewonnen. Dieselbe wurde stark concentrirt, mit Soda neutralisirt und zur Abspaltung der Sulfogruppe in der von Friedländer und Lucht[1]) angegebenen Weise mit Natriumamalgam behandelt. Die Abspaltung der Sulfogruppe vollzog sich, wie zu erwarten war, äusserst schwer, aber es gelang doch, α-Naphtol in Substanz zu isoliren und es durch Destillation im Vacuum in absolut reiner Form zu gewinnen, womit der Constitutionsbeweis für die γ-Amidonaphtolsulfosäure mit aller Sicherheit erbracht ist.

---

423 Ernst Täuber: Ueber das Di-*o*-Diamidodiphenyl.

[Mittheilung aus dem technologischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 6. August.)

In einer früheren Mittheilung[2]) über das Di-*o*-Diamidodiphenyl wurde erwähnt, dass die aus dieser Base dargestellte Tetrazoverbindung durch Zinnchlorürlösung zum Theil in Carbazol, zum Theil in Diphenylen-*o*-Dihydrazin umgewandelt werde. Es erschien nun möglich, dass das hier erhaltene Carbazol secundär aus dem Hydrazin entstanden war, und dass man deshalb durch ein näheres Studium dieses Hydrazins einen Aufschluss über die in der citirten Mittheilung beschriebene Carbazolsynthese gewinnen könnte.

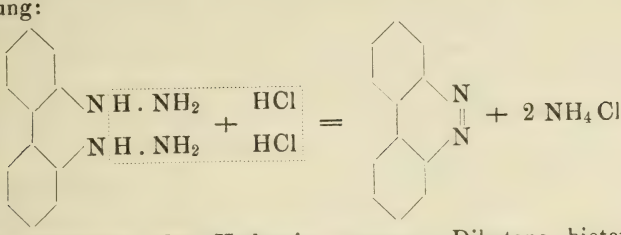
Ich habe deshalb das Diphenylen-*o*-Dihydrazin in grösserer Menge dargestellt und es nach verschiedenen Richtungen hin untersucht. Eine Umwandlung des Hydrazins in Carbazol ist indessen nicht gelungen, so dass der ursprüngliche Zweck der Untersuchung nicht erreicht wurde. Dagegen zeigte sich, dass das Hydrazin grosse Neigung besitzt, in Diphenylenazon überzugehen. Die Umwandlung vollzieht sich leicht und glatt beim Erhitzen des Hydrazins mit wässriger

---

[1]) Diese Berichte 26, 3031.

[2]) Diese Berichte 26, 1703 ff.

Salzsäure unter Druck auf Temperaturen von ca. 150° nach der Gleichung:



Das Verhalten des Hydrazins gegen *o*-Diketone bietet nichts Auffallendes. Bei Gegenwart von freier Salzsäure condensirt sich das Diphenylenhydrazin mit Dioxyweinsäure zu einem ziegelrothen krystallinischen Product, welches noch eine freie Hydrazingruppe und eine Ketogruppe enthält. Bei Abwesenheit freier Mineralsäure, etwa in essigsaurer Lösung, erhält man eine Substanz von gleichfalls gelbrother Farbe, die aber nicht krystallinisch ist und deren Zusammensetzung zu wechseln scheint, je nachdem man überschüssiges Hydrazin oder überschüssiges Keton verwendet. Beim Zusammenschmelzen des freien Hydrazins mit Benzil in molekularem Verhältniss wurde eine gelbrothe, amorphe Schmelze gewonnen, auf deren Untersuchung verzichtet wurde.

Zur Darstellung des Hydrazins verfährt man wie folgt: 3.6 g Di-*o*-Diamidodiphenyl werden in wenig Wasser und 8 ccm 38procentiger Salzsäure gelöst und unter Eiskühlung mit der gerade erforderlichen Menge (ca. 2.8 g) Natriumnitrit diazotirt[1]). Die erhaltene Tetrazolösung lässt man unter Eiskühlung in eine Natriumsulfitlösung, die durch Neutralisiren von 25 ccm 40procentiger (käuflicher) Bisulfitlösung mit Natronlauge hergestellt wurde, einfliessen. Die so gewonnene klare, gelbe Lösung erwärmt man bis auf 60°, versetzt sie nun mit 60 ccm 50procentiger Essigsäure und trägt unter kräftigem, beständigen Umrühren Zinkstaub ein bis zur Entfärbung. Die filtrirte Lösung wird sodann rasch bis auf 100 ccm eingedampft und nach dem Abkühlen mit 100 ccm rauchender Salzsäure versetzt. Sollte hierbei sofort ein feinkrystallinischer Niederschlag, der aus Kochsalz besteht, ausfallen, so ist die Flüssigkeit noch einmal zu filtriren. Nach kürzerem oder längerem Stehen scheidet sich das salzsaure Hydrazin in glänzenden Blättchen ab. Die Ausbeute ist gut (75 pCt. der Theorie). Die Base fällt auf Zusatz von Alkalien zu der Lösung des salzsauren Salzes zunächst harzig aus. Sie lässt sich aus Benzol

[1]) Als Indicator für freie salpetrige Säure neben Diazoverbindungen verwende ich in neuerer Zeit stets, mit bestem Erfolge, das salzsaure *p*-Diamidodiphenylmethansulfon (diese Berichte 27, 2806 f.). Ich halte dasselbe, zu Tüpfelproben verwendet, für einen weit bequemeren Indicator als Jodkaliumstärkepapier. Täuber.

krystallisirt erhalten, und zwar in schwach gelblich gefärbten Blättchen, die bei 110° schmelzen. Sie ist wenig beständig und färbt sich bei längerem Stehen, selbst in geschlossenen Gefässen, dunkel. Das Hydrazin ist in Chloroform, in Alkohol und in heissem Benzol sehr leicht, in siedendem Wasser und in Aether ziemlich leicht, in kaltem Benzol ziemlich schwer löslich, in Petroläther unlöslich.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{14}N_4$.

Procente: N 26.17.

Gef. » » 25.91.

Das schwefelsaure Salz bildet schwer lösliche, tafelförmige Krystalle, denen die Formel $C_{12}H_{14}N_4, H_2SO_4 + 2H_2O$ zukommt.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{14}N_4, H_2SO_4 + 2H_2O$.

Procente: H_2O 10.34, H_2SO_4 28.16.

Gef. » » 10.39, » 27.99.

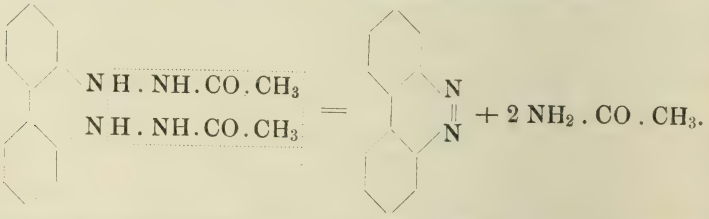
Erhitzt man das Hydrazin im Rohr mit etwa 20 procentiger Salzsäure einige Stunden auf 150°, so verwandelt es sich quantitativ in Phenazon. Durch Kochen mit Eisessig geht das Diphenylen-*o*-Dihydrazin sehr rasch in eine krystallinische, fast farblose Diacetylverbindung über. Dieselbe ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Aus sehr viel heissem Eisessig lässt sie sich indessen umkrystallisiren.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{18}N_4O_2$.

Procente: C 64.4 , H 6.04.

Gef. » » 64.04, » 6.37.

Beim Erhitzen sintert die Substanz oberhalb 240° und schmilzt bei 250—260° allmählich vollständig. Dabei entsteht wiederum Phenazon, und, wie durch den Geruch erkennbar ist, Acetamid. Es findet also höchst wahrscheinlich folgende Reaction statt:



Die Ausbeute an Phenazon scheint der Gleichung vollkommen zu entsprechen. Auch hier zeigt sich also, dass eine grosse Neigung zum Zustandekommen des Phenazonringes besteht.

424. O. Kaltwasser: Ueber die Tetramethylen-1.3-Dioxalylsäure, ein Condensationsproduct aus Paraformaldehyd und Brenztraubensäure.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Halle.]

(Eingegangen am 15. August.)

Im Anschluss an die von Hrn. Prof. Doebner publicirten Untersuchungen über die Condensationen der Brenztraubensäure mit Aldehyden habe ich das Einwirkungsproduct von Brenztraubensäure auf Paraformaldehyd in Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure einem Studium unterzogen. Für die bei Ausführung dieser Arbeit ertheilten Rathschläge spreche ich Hrn. Prof. Doebner auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aus.

Bei der Behandlung von Paraformaldehyd und Brenztraubensäure mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine Säure von der Zusammensetzung $C_8H_8O_6$, welche auf Grund ihrer Eigenschaften, namentlich auch durch die Untersuchung ihrer Spaltungsproducte, als ein Derivat des Tetramethylens erkannt wurde. Als Ausdruck für ihre Constitution kommen zwei Formeln in Betracht:

$$COOH\,.\,CO\,.\,CH{<}\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}{>}CH\,.\,CO\,.\,COOH$$

oder die tautomere Form:

$$COOH\,.\,C(OH):C{<}\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}{>}C:C\,(OH)\,.\,COOH,$$

sodass die Säure als Tetramethylen-1-3-Dioxalylsäure bezeichnet werden kann.

Darstellung und Eigenschaften der Säure.

Zur Darstellung der Säure verfährt man am besten folgendermaassen: In einem Kölbchen von ca. 250 ccm Inhalt löst man unter Erhitzen 30 g Paraformaldehyd in 40 g Brenztraubensäure auf. Zu der vollständig erkalteten Lösung fügt man in kleinen Portionen 60 ccm reine concentrirte Schwefelsäure. Hierbei färbt sich die anfangs gelbe Flüssigkeit schnell dunkel. Die stattfindende Wärmeentwicklung wird durch Abkühlung soweit gemässigt, dass die Temperatur nicht über 60° steigt. Nachdem die Schwefelsäure vollständig eingetragen ist, erwärmt man 15 Minuten auf dem Wasserbade, wobei die Temperatur des Reactionsproductes kurze Zeit auf 120° steigt. Oftmals schon während dieses Erwärmens, jedenfalls aber beim Erkalten, scheidet sich ein Theil der Säure aus. Nach längerem Stehen giesst man unter Umrühren auf einmal in 100 ccm Wasser. Nach dem Erkalten scheidet sich die Säure als sandiges und bräunlich aussehendes Pulver ab. Zur vollständigen Abscheidung kühlt

man einige Stunden mit Eis, saugt dann den Niederschlag ab und wäscht mit wenig Wasser nach.

Die Ausbeute an roher Säure beträgt 14—15 g.

Aus der Mutterlauge scheidet sich nach einiger Zeit noch etwas Säure ab, deren Menge ungefähr 3 g beträgt.

Der Schmelzpunkt dieser Rohsäure liegt zwischen 234—236°.

Zur weiteren Reinigung krystallisirt man die Säure unter Zusatz von Thierkohle aus der zwanzigfachen Menge Alkohol um, dann wiederholt aus der zwanzigfachen Menge Wasser, bis sie vollständig farblos geworden ist. Aus den sich hierbei ergebenden Mutterlaugen kann man durch Eindampfen eine weniger reine Säure gewinnen.

Die Säure krystallisirt aus concentrirten, wässrigen Lösungen ohne Krystallwasser in Blättchen, aus verdünnten Lösungen in Täfelchen, welche unter Zersetzung zwischen 239.5—240.5° schmelzen.

Die Säure, welche einen bitteren Geschmack besitzt, ist schwer löslich in kaltem Wasser, Holzgeist, Weingeist und Eisessig, erheblich leichter, wenn man sie mit den genannten Lösungsmitteln erhitzt. Leicht löslich ist die Säure in kaltem Aceton, dagegen so gut wie unlöslich in Aether, Benzol und Chloroform.

In kalten Lösungen von kohlensauren und fixen Alkalien löst sich die Säure farblos auf, erhitzt man jedoch, so nehmen die Lösungen eine intensiv gelbe Färbung an. Die Lösung der Säure in Wasser färbt sich auf Zusatz eines Tropfens Eisenchlorid stark rothbraun.

Auf einer Spaltung der Säure beruhen ihre Reductionswirkungen. Ammoniakalische Silbernitratlösung wird schon in der Kälte unter Abscheidung eines Silberspiegels reducirt. Fehling'sche Lösung lässt bei längerem Erhitzen mit einer Probe der Säure Kupferoxydul fallen. Die Analysen der Säure entsprechen der Formel $(C_4H_4O_3)_x$.

Analyse: Ber. für $C_8H_8O_6$ resp. $(C_4H_4O_3)_x$.

Procente: C 48.00, H 4.00.

Gef. » » 48.03, » 3.98.

Auf dem gewöhnlichen Wege Salze der Alkalimetalle darzustellen, gelang nicht in Folge der leichten Zersetzbarkeit der Säure beim Erwärmen mit Alkalien. Es wurde deshalb in folgender Weise gearbeitet: 2 g der Säure wurden in 100 ccm absolutem Alkohol aufgelöst und die Lösung soweit abgekühlt, dass noch keine Abscheidung der Säure erfolgt. Zu der noch warmen Lösung wurde nun soviel alkoholische Kalilauge gegeben, dass die Flüssigkeit gerade anfing alkalisch zu reagiren.

Es fiel sofort das Kaliumsalz in weissen, verfilzten Nadeln, welche sehr leicht in Wasser löslich sind, aus.

Analyse: Ber. für $C_8O_6H_7K$.

Procente: K 16.39.

Gef. » » 16.12.

In ähnlicher Weise wurde das Natrium- und Ammoniumsalz dargestellt. Das Natriumsalz krystallisirt in kleinen Nadeln; das Ammoniumsalz in langen, verfilzten Nadeln, welche leicht löslich in Wasser, dagegen unlöslich in Alkohol sind.

Analyse: Ber. für $C_8O_6H_7Na$.

Procente: Na 10.36.

Gef. » » 10.57.

Ber. für $C_8O_6H_7NH_4$.

Procente: NH_3 7.83.

Gef. » » 7.64.

Durch Umsetzung wurden aus dem Ammoniumsalz noch das Silber-, Zink- und Bleisalz erhalten.

Das Silbersalz scheidet sich hierbei in glänzenden Blättchen ab, welche sich leicht am Licht unter Abscheidung metallischen Silbers zersetzen. Es enthält im Gegensatz zu den sauren Alkalisalzen zwei Silberatome.

Analyse: Ber. für $C_8O_6H_6Ag_2$.

Procente: Ag 52.17.

Gef. » » 51.97.

Das Zinksalz krystallisirt in concentrisch gruppirten Nadeln, welche schwer löslich in Wasser, Alkohol und Aether sind. Das Bleisalz besteht aus büschelförmig angeordneten Nadeln.

Baryumchlorid, Calciumchlorid, Magnesiumsulfat, Cobaltnitrat und Nickelnitrat gaben mit der wässrigen Lösung des Ammoniumsalzes keine Niederschläge.

Neben den vorher beschriebenen Salzen mit anorganischen Basen wurde die Darstellung auch einiger Salze organischer Basen versucht. Es wurden hierzu Piperidin und Phenylhydrazin benutzt.

Zur Gewinnung des Piperidinsalzes löste man 5 g Säure in 200 ccm absolutem Alkohol auf und gab zu dem Filtrat eine Lösung von 5 g Piperidin in 25 ccm absolutem Alkohol. Nun wurde solange Aether zugesetzt, bis die Flüssigkeit anfing sich zu trüben. Nach einigen Stunden schied sich die neue Verbindung in Blättchen aus. Dieselben sind leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol und fast unlöslich in Aether. Der Schmelzpunkt derselben liegt zwischen 145—147°.

Analyse: Ber. für $C_8H_8O_6$, $2C_5H_{11}N$.

Procente: N 7.57.

Gef. » » 7.60.

In gleicher Weise erhielt man das Phenylhydrazinsalz der Säure. Nur dauerte hierbei die Abscheidung etwas länger. Das Phenylhydrazinsalz krystallisirt in concentrisch gruppirten Nadeln, welche leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol und unlöslich in Aether sind. Sie schmelzen bei 194°.

Analyse: Ber. für $C_8H_8O_6$, $2C_6H_8N_2$.

Procente: N 13.46.

Gef. » » 13.37.

Zersetzung der Säure durch Aetzalkalien.

Um die Zersetzungsproducte der Säure durch Aetzalkalien feststellen zu können, wurden in einem Kölbchen 20 g Säure mit 40 g Kalilauge (2 Theile Kalihydrat und 1 Theil Wasser) erhitzt. Das Kölbchen stand zunächst mit einer leeren, doppelt tubulirten Flasche, welche gekühlt werden konnte, sodann mit vier kleinen Waschflaschen in Verbindung. Die Waschflaschen enthielten einige Cubikcentimeter Brom.

Beim Beginn des Erhitzens färbte sich die Flüssigkeit im Kölbchen gelb und allmählich begann eine Gasentwicklung. Das hierbei mit überdestillirende Wasser condensirte sich in der ersten Flasche. Nach kurzer Zeit war das Brom entfärbt. Es wurden jetzt die Waschflaschen entfernt und das entweichende Gas angezündet. Dasselbe brannte mit leuchtender Flamme. Das Reactionsproduct in den Waschflaschen erwies sich als Aethylenbromid.

Nach dem Aufhören der Gasentwicklung im Kölbchen wurde der Rückstand in demselben nach dem Erkalten mit Essigsäure angesäuert. Auf Zusatz von Calciumchlorid fiel ein Niederschlag aus, welcher sich beim Erwärmen nicht löste. Eine Analyse des Niederschlages bestätigte, dass derselbe aus oxalsaurem Calcium bestand.

Die Zersetzungsproducte waren demnach Oxalsäure und Aethylen.

Bei der Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf die Säure wurde als Zersetzungsproduct eine Säure erhalten, welche sowohl durch ihren Schmelzpunkt wie durch ihr Calciumsalz als Oxalsäure erkannt wurde.

Einwirkung von Phenylhydrazin.

Versuche, den Ketoncharakter der Säure vermittelst des Oxims, Hydrazons oder der Natriumbisulfitverbindung nachzuweisen, führten zu keinem Resultat. Hydroxylamin und Natriumbisulfit wirkten überhaupt nicht ein, während die Versuche mit Phenylhydrazin nicht zum Hydrazon, sondern zum Hydrazid der Säure führten.

Zur Herstellung dieses Hydrazides löste man 10 g Säure in 250 ccm 60procentiger Essigsäure auf und gab hierzu eine Lösung von 15 g Phenylhydrazin in 100 ccm 60procentiger Essigsäure. Es wurde nun am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Hierbei trübte sich bald die Flüssigkeit und schon nach kurzer Zeit schied sich ein hellgelb gefärbter, krystallinischer Körper ab. Derselbe wurde noch heiss abgesaugt und mit Alkohol und Aether gewaschen.

Die Mutterlauge gab nach zweistündigem Erhitzen noch eine weitere Ausbeute an Hydrazid.

Die Phenylhydrazidverbindung der Säure ist ein gelber, krystallinischer Körper, welcher in den meisten Lösungsmitteln unlöslich ist und unter Zersetzung zwischen 225—227° schmilzt. Derselbe giebt die für die Hydrazide zweibasischer Säuren charakteristische Reaction, indem eine Lösung in conc. Schwefelsäure auf Zusatz eines Tropfens Eisenchlorid beim Erwärmen sich tief rothviolet färbt.

Analyse: Ber. für $C_8H_8O_6 + 2C_6H_8N_2 - H_2O = C_8H_6O_4(C_6H_7N_2)_2$.

Procente: N 14.74.

Gef. » » 14.57.

Verhalten der Säure gegen concentrirte Schwefelsäure.

Um die Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf die Säure feststellen zu können, wurden 5 g derselben in 50 ccm conc. Schwefelsäure gelöst und die Lösung ungefähr $^1/_2$ Stunde lang im Oelbad auf 145° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Reactionsproduct in Wasser gegossen, woraus sich ein neuer Körper in Form von Prismen abschied.

Durch Umkrystallisiren aus Wasser wurde letzterer analysenrein erhalten. Derselbe schmilzt erst über 300°. Die Analyse ergab, dass die Säure durch die Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure zwei Molekeln Wasser verloren hatte, mithin sich aus ihr ein Anhydrid oder Lacton gebildet hatte.

Analyse: Ber. für $C_8H_8O_6 - 2H_2O = C_8H_4O_4$.

Procente: C 58.54, H 2.44.

Gef. » » 58.37, » 2.50.

In kalten Lösungen der Alkalien und Alkalicarbonate ist dieser anhydrid- oder lactonartige Körper unlöslich. Bei längerer Einwirkung von verdünnter Natronlauge nimmt derselbe Wasser wieder auf und geht in die Säure über, die ihrerseits bei stärkerem Erhitzen mit Aetzalkalien in Oxalsäure und Aethylen zerfällt.

Bildung von Halogenadditionsproducten.

Um zu prüfen, ob in der Säure doppelte Bindungen vorhanden seien, wurde versucht, Additionsproducte mit Chlorwasserstoffsäure und Bromwasserstoffsäure herzustellen.

Alle darauf bezüglichen Versuche schlugen jedoch fehl. Selbst beim Erhitzen im Rohr mit ganz concentrirten Säuren schied sich der grösste Theil der Säure unverändert ab, während ein schwacher Buttersäuregeruch darauf hinwies, dass ein ganz geringer Theil eine weitgehende Zersetzung erfahren hatte.

Ein besseres Resultat wurde erzielt, als zur Bildung von Additionsproducten Chlor und Brom verwendet wurden. Beim Einhalten folgender Versuchsbedingungen bilden sich leicht diese Halogenadditionsproducte.

15 g Säure wurden in einem Kölbchen mit 150 ccm Essigäther übergossen. Unter Kühlung wurde hierzu solange getrocknetes Chlor-

gas geführt, bis vollständige Lösung der Säure eingetreten war. Die in eine Krystallisirschale filtrirte Lösung schied nach einigen Tagen die Chlorverbindung in Nadeln ab. Dieselbe wurde mit wenig Chloroform angerührt und abgesaugt. Durch Umkrystallisiren aus Aceton und Chloroform erhielt man weisse Nadeln, welche langsam erhitzt zwischen 182.5—183.5° unter Abspaltung von Chlorwasserstoffsäure schmelzen. Das Chloradditionsproduct ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, etwas schwerer in Aceton, Chloroform, sehr schwer dagegen in Aether. Die Analyse zeigt, dass 4 Chloratome sich an die Säure angelagert haben.

Analyse: Ber. für $C_8H_8Cl_4O_6$.

Procente: Cl 41.52.
Gef. » » 41.29.

In ähnlicher Weise wurde bei der Darstellung des Bromadditionsproductes verfahren. Hierbei ist ein Ueberschuss von Brom zu vermeiden, da derselbe der Reindarstellung der Bromverbindung sehr hinderlich ist. Dieselbe krystallisirt in Nadeln, welche leicht löslich in Wasser und Alkohol sind, dagegen sehr schwer in Benzol. Sie schmelzen unter Abspaltung von Bromwasserstoff zwischen 165—170°.

Structur der Säure.

Bei Erörterung der Frage nach der Constitution dieser neuen Säure kommen ausser der einfachen Molekularformel $C_4H_4O_3$ noch die doppelte $(C_4H_4O_3)_2$ und die dreifache $(C_4H_4O_3)_3$ in Betracht.

Nimmt man an, die Säure hätte die Zusammensetzung $C_4H_4O_3$, so wäre dieselbe nach der Gleichung

$$HCHO + CH_3 . CO . COOH = CH_2 : CH . CO . COOH + H_2O$$

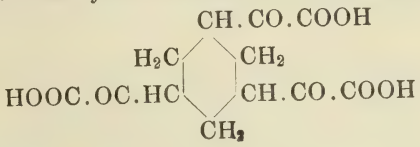
entstanden. Es hatte demnach ein Mol. Formaldehyd auf ein Mol. Brenztraubensäure eingewirkt unter Austritt eines Mol. Wasser; die Säure wäre mithin eine Methylenbrenztraubensäure.

Gegen diese Auffassung spricht aber im voraus der hohe Schmelzpunkt der Säure, welcher bei 239.5—240.5° liegt, denn eine Säure, welche sich von der Brenztraubensäure nur durch Ersatz von zwei Wasserstoffatomen durch Methylen ableitet, wird, wenn auch nicht flüssig sein, so doch wahrscheinlich einen sehr niedrigen Schmelzpunkt besitzen, wie sich nach den Erfahrungen in homologen Reihen ergeben hat. In ihrem chemischen Verhalten müsste sie der Brenztraubensäure gleichen. Sie müsste eine starke Säure sein, mithin beständige Salze bilden, was aber nach den im experimentellen Theil dieser Arbeit mitgetheilten Untersuchungen nicht der Fall ist. Auch die resultatlosen Versuche, Bromwasserstoffsäure oder Chlorwasserstoffsäure anzulagern, deuten darauf hin, dass der Säure eine andere Zusammensetzung als die einfache $CH_2 : CH . CO . COOH$ zukommen muss, da eine Säure dieser Art durch Chlorwasserstoff leicht in ein Chlorderivat der α-Ketobuttersäure hätte übergehen müssen.

Bei Berücksichtigung der dreifachen Molekularformel $(C_4H_4O_3)_3$ muss man die Entstehung der Säure aus drei Mol. Formaldehyd und drei Mol. Brenztraubensäure nach der Gleichung

$$3\,HCHO + 3\,CH_3 . CO . COOH = (C_4H_4O_3)_3 + 3\,H_2O$$

voraussetzen. Es würde dann die Säure sehr wahrscheinlich ein Abkömmling des Hexahydrobenzols von der Constitution



sein. Dieser Körper, eine symmetrische Hexahydrobenzoltriketotricarbonsäure, müsste durch Abspaltung von Oxalsäure leicht in Hexahydrobenzol übergeführt werden können oder würde vielleicht durch Schmelzen mit Kalihydrat in Phloroglucin übergehen. Alle Versuche, welche nach dieser Richtung unternommen wurden, waren erfolglos. Schmelzen mit Aetzkali führte zur Oxalsäure, dabei trat ein schwacher Geruch nach Buttersäure auf. Aber wenn auch die soeben genannten Körper nicht aus der Säure erhalten wurden, so hätte die Säure als Abkömmling des Hexahydrobenzols irgend ein anderes Benzolderivat bei der Einwirkung der verschiedensten Reagentien liefern müssen.

Es bleibt schliesslich als Ausdruck für die Constitution der Säure nur die zweifache Molekularformel $(C_4H_4O_3)_2$ übrig. Hierfür sprach die Molekulargewichtsbestimmung, welche nach der Methode der Siedepunktserhöhung (Lösungsmittel Aethylalkohol) vorgenommen wurde. Vier Bestimmungen, welche Hr. Paul Ens die Freundlichkeit hatte, im physikalischen Institut der Universität Halle auszuführen, ergaben die Zahlen

237.5 122.9 196.2 und 185.3

während $(C_4H_4O_3)_2$ das Molekulargewicht 200 besitzt.

Es haben also bei Annahme der zweifachen Molekularformel zwei Mol. Formaldehyd auf zwei Mol. Brenztraubensäure unter Wasseraustritt eingewirkt. Auch hier macht sich die schon vielmals beobachtete Thatsache geltend, dass der Formaldehyd und der Paraformaldehyd als Methylenglycol wirkt.

Formulirt man diesen Vorgang, so erhält man die Gleichung:

$$COOH . CO . CH_3 + \begin{matrix} HO\,CH_2\,OH \\ HO\,CH_2\,OH \end{matrix} + CH_3 . CO . COOH$$

$$= COOH . CO . CH{<}\begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix}{>}CH . CO . COOH + 2\,H_2O.$$

Nach derselben tritt je ein Mol. Brenztraubensäure mit zwei Mol. Methylenglycol zusammen, indem je ein Wasserstoffatom der Methylgruppe der Brenztraubensäure mit je einer Hydroxylgruppe des Methylenglycols als Wasser austritt.

Man erhält so einen viergliedrigen Ring und die Säure ist ihrer Structur nach ein Abkömmling des Tetramethylens. Neben der oben angeführten Diketonform

$$COOH \cdot CO \cdot CH<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>CH \cdot CO \cdot COOH$$

kommt noch die tautomere Form

$$COOH \cdot COH : C<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>C : COH \cdot COOH$$

in Betracht.

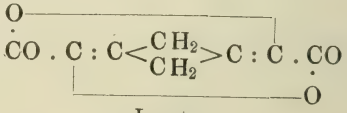
Während sich der Zerfall der Säure durch Aetzalkalien in zwei Mol. Oxalsäure und zwei Mol. Aethylen in gleich zufriedenstellender Weise durch beide Formeln erklären lässt, kann die Bildung der übrigen Reactionsproducte nur unter Annahme der zweiten Formel ihre Erklärung finden.

Besässe die Säure Ketoncharakter, so hätte sich leicht ein Oxim oder ein Hydrazon bilden müssen; wie sich aber im experimentellen Theil dieser Arbeit zeigte, gelang eine Darstellung dieser Körper auf keine Weise.

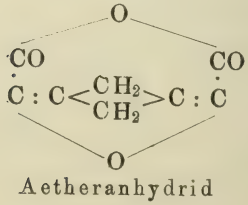
Die Anlagerung von vier Atomen Chlor spricht ferner dafür, dass die Säure zwei doppelte Bindungen besitzt. Dieser Auffassung trägt nur die zweite oben angegebene Formel Rechnung. Die Chlorverbindung hat demnach die Constitution

$$COOH \cdot C<\begin{matrix}Cl\\OH\end{matrix} \cdot CCl<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>CCl \cdot C<\begin{matrix}Cl\\OH\end{matrix} \cdot COOH.$$

Durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf die Säure entstand unter Austritt von zwei Mol. Wasser ein lacton- oder anhydridartiger Körper. Der Austritt von zwei Mol. Wasser ist bei Berücksichtigung der Diketonformel unwahrscheinlich und nur unter Voraussetzung einer vorhergegangenen Umlagerung von Wasserstoffatomen zu erklären. Bei Zugrundelegung der tautomeren Form erklärt sich dagegen leicht diese Reaction. Der hierbei entstehende Körper ist dann entweder ein Lacton oder ein Aetheranhydrid, entsprechend folgenden Structurformeln:



Lacton



Aetheranhydrid

Ob die Lacton- oder Aetheranhydridformel, welche beide vielgliedrige Ringe enthalten, den Vorzug verdient, muss dahingestellt bleiben. Die Bildung des Tetrachlorids sowie die Entstehung des Anhydrids sprechen jedenfalls dafür, dass die Säure die Constitution einer Tetramethylen-1,3-dioxalylsäure

$$COOH\,.\,COH : C<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>C : COH\,.\,COOH$$

besitzt.

Ausser der in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Säure wurde noch eine Säure vom Schmp. 284.5—286.5° erhalten. Man gewinnt dieselbe durch Erhitzen der bei der Darstellung der Rohsäure gewonnenen Mutterlauge auf 155—160°.

Ausser dem Baryumsalz, welches in concentrisch gruppirten Nadeln krystallisirt, wurden keine weiteren Verbindungen dieser letzteren Säure dargestellt.

Die weitere Untersuchung dieser Säure und ihrer Derivate, die Bestimmung ihrer Constitution konnte ich wegen Uebertritts in die chemische Industrie nicht ausführen.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin *S*, Stallschreiberstr 45/46.

Sitzung vom 12. October 1896.

Vorsitzender: Hr. H. Landolt, Präsident.

Das Protokoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende begrüsst das auswärtige Mitglied Hrn. Dr. C. Mangold aus Wien, sowie den General-Secretär der Gesellschaft, Hrn. Prof. P. Jacobson, welcher der Sitzung zum ersten Male als einheimisches Mitglied wieder beiwohnt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden verkündet die Herren:

Illig, Robert, } Giessen;
Kopp, Otto, }

Grunwald, Emil, } Berlin;
Günther, Adolf, }

Tyrer, Thomas, London;

Muthmann, Prof. Dr. W., München;

Casares, Prof. Dr. José, Barcelona.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Gray, Thomas, Technical College, Glasgow, 204 George-Street
Kellas, Alexander, University College, London
Lehnert, Dr. H., Wachwitz bei Dresden
} (durch L. Gattermann und K. Auwers);

Osius, F. W., Ludwigstr. 24, Giessen (durch H. Finger und K. Elbs);

Houben, Josef, Breitestr. 106, } Bonn
Jagelki, Wilhelm, Markt 35, }
Sears, Arthur, 178 Devonshire-Street, Boston, Mass., U. S. A.
} (durch R. Anschütz und J. Bredt);

Bailey, James R., Austin, Texas, U. S. A. (durch J. Thiele und G. Bender);

Schwalbe, Dr. Carl, Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. (durch C. Schraube und G. Körner.)

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

774. Otto, Rob. Anleitung zur Ausmittelung der Gifte. 7. Aufl. 2. Hälfte. Braunschweig 1896.
773. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Hrggbn. von Felix B. Ahrens. I. Band. Heft 6: Die Einführung einheitlicher Analysenmethoden von Hans Freiherrn von Jüptner. Heft 7—8: Die Abwässer der Fabriken von Hans Benedikt. Stuttgart 1896.
789. Mangold, Carl. Die Stearinindustrie. Weimar 1896.
790. Festschrift der Naturforschenden Gesellschaft in Zürich 1746 bis 1896. 2 Thle. Zürich 1896.

Der Vorsitzende: H. Landolt.

Der Schriftführer: A. Pinner.

Mittheilungen.

425. Carl Bülow: Ueber das Verhalten des *o*-Nitro-*p*-phenylendiamins gegen salpetrige Säure.

[Erste vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 10. August; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Harries.)

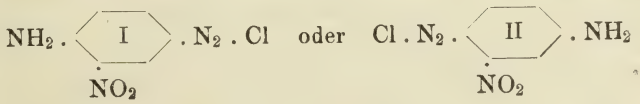
Ladenburg[1]) erhielt durch Einwirkung von Nitrit auf eine schwefelsaure Lösung von *o*-Nitro-*p*-phenylendiamin schon in der Kälte ein braunes amorphes Pulver, welches indessen nicht näher untersucht wurde, da es ihm wichtiger erschien, den ähnlichen aus *p*-Phenylendiamin entstehenden Körper zu isoliren.

Beschäftigt mit der Einwirkung von Nitrit auf Diamine der verschiedensten Art, habe ich das Ladenburg'sche Mononitro-*p*-phenylendiamin hergestellt. Es liefert bei der Behandlung mit einem grossen Ueberschuss von wässriger Salzsäure keine zweisäurigen, sondern nur einsäurige Salze — Ber. für $NO_2 . C_6H_3 . (NH_2)_2 . HCl$: Cl 18.70 pCt.; gefunden aus 0.0975 g Substanz: AgCl 0.074 g = Cl 18.77 pCt. — und gleicht in dieser Beziehung also vollkommen dem Gottlieb'schen *p*-Nitro-*o*-Phenylendiamin. Hier wie dort ist eine Erklärung der Veränderung der Sättigungscapacität, gegenüber den nicht nitrirten Basen, nur in dem Vorhandensein der Nitrogruppe zu suchen, welche in hervorragender Weise die Basicität aromatischer Amine abschwächt. Mononitranilin z. B. ist eine sehr schwache

[1]) Diese Berichte 17, 147.

Base, die sich indessen immerhin noch ziemlich leicht — namentlich in stark saurer, wässriger Lösung — diazotiren lässt; beim Dinitranilin ist der basische Charakter schon so völlig aufgehoben, dass es nur durch besondere Methoden in seine Diazoverbindung übergeführt werden kann.

Unter Berücksichtigung dieser Thatsachen erklärt sich auch, wenigstens bis zu einem gewissen Grade, das eigenthümliche Verhalten des *o*-Nitro *p*-phenylendiamins gegen salpetrige Säure. Das von Ladenburg a. a. O. beobachtete »braune amorphe Pulver« ist eine secundäre Erscheinung; es wird vielmehr das Nitrodiamin unter geeigneten Bedingungen — bis zu einigen 90 pCt. — selbst bei einem Ueberschuss von Nitrit nicht in eine Tetrazoverbindung oder in anderweitige braune amorphe Zersetzungsproducte übergeführt, sondern in eine Diazoverbindung, als deren Constitution entweder



anzunehmen ist.

Die Wahrscheinlichkeit lässt auf die erste Formel schliessen; denn da die NH_2-Gruppe ähnlich wie bei den entsprechenden Nitrosoverbindungen der Amine und Phenole unter dem Einfluss der benachbarten NO_2-Gruppe steht, so ist anzunehmen, dass die einsäurigen Salze der Nitrobase durch Anlagerung an die in meta-Stellung befindliche Amidogruppe entstanden sind, dass also auch hier das Nitrit in erster Linie einwirkt und die Diazoverbindung erzeugt. Ausserdem ist beachtenswerth, dass das aus dem Diacetylproduct durch Verseifung entstehende Monoacetylmononitro-*p*-phenylendiamin eine schwache Base ist, die sich, entgegen der Ladenburg'schen Angabe, in der Kälte nur schwierig in verdünnten Säuren löst. Im Einklang damit steht die Kleemann'sche[1]) Beobachtung, wonach durch Einwirkung von conc. Kalilauge (1 : 2) auf Diacetylmononitro-*p*-phenylendiamin schon in der Kälte die in ortho-Stellung befindliche Acetylgruppe mit grösster Leichtigkeit abgespalten wird, der in meta-Stellung befindliche Acetamidrest dagegen unter den gleichen Bedingungen unverändert bleibt.

In noch glatterer Weise als in mineralsaurer Lösung, erhält man die Diazoverbindung des Nitrodiamins, ohne dass nebenbei auch nur die allergeringste Menge von Tetrazoverbindung entstände, wenn man sein salzsaures Salz unter Zusatz eines starken Ueberschusses von Essigsäure in Wasser löst und nun bei 5—10° C. 20procentige Nitritlösung in reichlicher Menge hinzufügt. Dass dabei die zweite

[1]) Diese Berichte 19, 339.

Amidogruppe nicht angegriffen wird, erklärt sich vielleicht am besten, wenn man zwischen der *o*-Nitro- und Amido-Gruppe Atomverschiebung annimmt.

Die Diazoverbindung ist in der essigsauren Lösung auffallend beständig; denn selbst nach vierwöchentlichem Stehen (vom 11ten Juni bis 11ten Juli), ohne Kühlung von aussen, war die Diazoreaction — Farbstoffbildung mit bestimmten Mengen β-Naphtoldisulfosäure R in alkalischer Lösung — nur um weniges abgeschwächt. Dementsprechend hatte sich auch das braune amorphe Pulver Ladenburg's, ein Zersetzungsproduct des Diazokörpers, im Laufe dieser Zeit in relativ geringer Menge abgeschieden.

Combinirt man die Diazolösung des *o*-Nitro-*p*-phenylendiamins mit sodaalkalischer Lösung von R-Salz, so tritt eine für die neue Verbindung sehr charakteristische Erscheinung ein: nach wenigen Augenblicken beginnt der entstandene Azofarbstoff aus der schmutzigrothbraunen Lösung in grünschillernden nadelförmigen Kryställchen sich auszuscheiden, welche in durchfallendem Licht dunkelblau aussehen, eine Erscheinung, welche sehr leicht zu der irrigen Annahme verleiten kann, dass man es mit einem Tetrazofarbstoff zu thun habe.

Wenn schon die glatte Bildung der Diazoverbindung aus dem Mononitro-*p*-phenylendiamin, trotz der Anwendung eines Ueberschusses von Nitrit, eine an sich höchst auffallende Erscheinung ist, so ist es nicht minder auffallend, dass nunmehr die Amidogruppe der (1)-Amido-(2)-nitro-benzol-(4)-azo-β-naphtoldisulfosäure ein Verhalten zeigt, welches völlig abweicht von demjenigen der Muttersubstanz: Während sich die Amidogruppe vorher gegen Nitrit indifferent verhielt, lässt sie sich jetzt leicht in die Diazogruppe überführen. Man braucht den gelösten Nitroamidoazofarbstoff nur anzusäuern, um die frühere Relation zwischen der *o*-Nitro-*p*-amidogruppe zu überwinden und letztere gegen Nitrit reactionsfähig zu machen. Die Diazotirung der löslichen *p*-Amido-*m*-nitroazokörper von der allgemeinen Formel

$$\begin{matrix}(1)\,NH_2\\(2)\,NO_2\end{matrix}\!\!>C_6H_3\,.\,N:N\,.\,R\,(4)$$

wird am besten in schwach salzsaurer Lösung bei 10—15° C. mit einem kleinen Ueberschuss von Natriumnitrit ausgeführt.

Der sich bildende Diazonitroazokörper scheidet sich in blaurothen, schwer löslichen Flocken aus, selbst dann, wenn die salzsaure Lösung des Monoazofarbstoffes leicht löslich ist. Er lässt sich mit Aminen, Phenolen, Amidophenolen, deren Sulfosäuren und Carbonsäuren zu violetten Tetrazofarbstoffen vereinigen, die aber, wegen ihrer Unechtheit gegen Licht und gegen chemische Reagenzien, von ganz untergeordnetem technischen Interesse sind.

Sowohl *p*-Amido-*m*-nitrodiazobenzol als auch das *p*-Amido-*m*-nitrobenzolazo-β-naphtoldisulfosaure Natrium lassen sich durch Aetz-

alkali in die entsprechenden Nitrosamine umwandeln, welche mit einer alkalischen Lösung von R-Salz nicht reagiren. Durch Mineralsäuren werden sie leicht wieder in die reactionsfähigen Diazoverbindungen zurückverwandelt.

Ich bearbeite die vorstehend geschilderten eigenartigen Erscheinungen nach verschiedenen Richtungen hin mit Hrn. Eugen Mann und hoffe darüber in Bälde Weiteres berichten zu können.

---

426. Otto W. Schultze: Ueber die Einwirkung von Hydroxylamin auf Nitrokörper.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 11. August; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Im letzten Hefte dieser Berichte[1]) ist von Angelo Angeli eine Abhandlung über die Bildung von Nitrosophenylhydroxylamin aus Nitrobenzol und Hydroxylamin erschienen. Da auch ich über die Einwirkung von Hydroxylamin auf Nitrokörper gearbeitet habe, so will ich über das Resultat meiner bisherigen Beobachtungen schon jetzt kurz berichten, obwohl dieselben noch nicht abgeschlossen sind.

Einwirkung von Hydroxylamin auf aromatische Nitrokörper.

Als erstes Versuchsobject habe ich aus der Reihe der aromatischen Nitrokörper zuerst das symmetrische Trinitrobenzol gewählt, und zwar deshalb, weil dieser Nitrokörper zufolge den Untersuchungen von Lobry de Bruyn[2]) sich durch besonders grosse Reactionsfähigkeit einer Nitrogruppe auszeichnet. In der That tritt dieselbe Reaction, welche Angelo Angeli beim gewöhnlichen Nitrobenzol, indess nur in alkoholischer Lösung und bei Anwendung von Natriumäthylat beobachtet hat, bei dem symmetrischen Trinitrobenzol schon in wässrig-alkalischer Lösung auf's Glatteste direct ein.

Uebergiesst man Trinitrobenzol mit Kalilauge, so gehen, wie bekannt, nur minimale Spuren unter Rothfärbung in Lösung. Auf Zusatz von etwas überschüssiger, durch Natriumcarbonat neutralisirter Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat verschwindet die rothe Farbe der Lösung, und das Trinitrobenzol löst sich allmählich vollständig auf. Durch vorsichtiges Ansäuern mit Salzsäure in der Kälte fällt ein gelber Niederschlag aus, der in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn, sowohl in der Kälte, als auch in der Wärme schwer löslich ist. In heissem Essigäther löst er sich leicht und scheidet sich beim Er-

[1]) Diese Berichte 29, 1884. [2]) Chem.-Zeitg. 1895, Repert. 290.

kalten in schönen, prismatischen Krystallen von blaurothem Flächenschimmer aus, die bei 184—185° schmelzen. Die Substanz besitzt die Formel $C_6H_4N_4O_6$ und ist, wie erwartet, gemäss der folgenden Gleichung gebildet:

$$C_6H_3(NO_2)_3 + NH_2OH = C_6H_3{<}^{(NO_2)_2}_{N_2O_2H} + H_2O.$$

Analyse: Ber. für $C_6H_4N_4O_6$.

Procente: C 31.57, H 1.76, N 24.56.

Gef. » » 31.35, » 2.03, » 24.42.

Nach den Beobachtungen Angelo Angeli's gehört diese Substanz in die Klasse der sogenannten Nitrosohydroxylamine; sie wäre als

»Dinitronitrosophenylhydroxylamin«

zu bezeichnen.

Ortho- und Metadinitrobenzol

reagiren mit Hydroxylamin in wässriger Lösung nicht, oder geben wenigstens nicht leicht isolirbare Producte. Das *p*-Dinitrobenzol, bei dem die Aussicht auf Erfolg am grössten gewesen wäre, stand mir leider nicht zur Verfügung. Wahrscheinlich dürfte die variirte Methode Angelo Angeli's erfolgreicher sein, doch werden diesbezügliche Versuche selbstverständlich unterlassen.

Einwirkung von Hydroxylamin auf aliphatische Nitrokörper.

I. Auf Nitromethan.

Dasselbe wurde in Kalilauge gelöst und einige Zeit mit etwas überschüssigem salzsauren Hydroxylamin stehen gelassen, dann angesäuert und ausgeäthert. Aus dem Aether wurde eine sehr schön krystallisirende Substanz erhalten, die sich jedoch bei der Analyse als die schon von Lecco beschriebene Methazonsäure[1]) erwies. Der Schmelzpunkt der von mir durch Krystallisation aus Chloroform gereinigten Substanz liegt bei 79—80°, während die Methazonsäure nach Lecco schon bei 58—60° schmelzen soll. Allein auch das nach seiner Angabe durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Nitromethan erhaltene Product liess sich unschwer auf den höheren Schmelzpunkt bringen. Auch sonst erwiesen sich beide Substanzen als völlig identisch; den Beobachtungen Lecco's ist noch hinzuzufügen, dass mit Eisenchlorid eine sich allmählich verstärkende Braunfärbung eintritt.

Danach ist das Nitromethan durch das Hydroxylamin überhaupt gar nicht angegriffen, sondern nur durch Einwirkung des Alkalis auf eigenthümliche Weise anhydrisirt worden. Die von Lecco der Methazonsäure zugeschriebene Formel

$$\begin{matrix} CH_2NO \\ CH_2NO \end{matrix}\Big\rangle O$$

[1]) Diese Berichte 9, 705.

sagt natürlich über die Constitution derselben nichts aus und soll nur andeuten, dass sie aus zwei Molekülen Nitromethan durch Austritt eines Moleküls Wasser entstanden ist. Auch meine vorläufigen Versuche zur Constitutionsbestimmung sind bisher erfolglos geblieben. Constatirt wurde nur durch Untersuchung des Kaliumsalzes, dass sie einbasisch ist.

Methazonsaures Kalium, $C_2H_3N_2O_3K$,

fällt auf Zusatz von alkoholischem Kali zu einer alkoholischen Lösung der freien Säure in schönen, blendend weissen Krystallnadeln aus, die beim Erhitzen heftig mit hellblauer Flamme verpuffen. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz gab bei der Analyse folgende Zahlen.

Analyse: Ber. Procente: K 27.47.
Gef. » » 27.05.

Ein Salz mit zwei Atomen Kalium konnte auch durch überschüssiges Kali nicht erhalten werden. Auch jetzt lässt sich über die Constitution der Methazonsäure nur soviel aussagen, dass sie, da sie nicht aus Nitromethan, CH_3NO_2, sondern aus dem Natriumsalz $CH_2.NONa$ in stets alkalisch bleibender Lösung entsteht, wohl eher

diesem letzteren Typus, der nach den Untersuchungen über die Isomerie beim Phenylnitromethan[1]) allein säureähnlich fungirt, nahestehen dürfte.

II. Einwirkung von Hydroxylamin auf Nitroäthan.

Ueber eine analoge Aethazonsäure hat Lecco nichts berichtet; es war deshalb nicht unmöglich, dass die Einwirkung des Hydroxylamins auf Nitroäthan anders verlaufen werde als beim Nitromethan. Das ist in der That der Fall. Bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Nitroäthan in alkalischer Lösung erhält man durch vorsichtiges Ansäuern und Ausäthern, freilich in sehr geringer Ausbeute, eine Substanz von ausgezeichneter Krystallisationsfähigkeit, die sich am besten durch Fällung der chloroformischen Lösung mit Petroläther rein erhalten lässt. Dieselbe schmilzt unter rapider Zersetzung und Entbindung grosser Mengen von Stickstoffdioxyd bei 93°. Aus diesem Grunde bot die Analyse sehr grosse Schwierigkeiten; zahlreiche Bestimmungen haben noch nicht die Formel ganz sicher feststellen lassen.

Die Untersuchung dieser Substanz wird fortgesetzt, die Einwirkung von Hydroxylamin auf aromatische Nitroverbindungen dagegen mit Rücksicht auf Angeli's früher erschienene Publication nicht weiter verfolgt.

[1]) Diese Berichte 29, 699, 2251.

An dieser Stelle sei nur noch erwähnt, dass die Einwirkung von Hydroxylamin auf Nitrokörper auf Grund bestimmter theoretischer Anschauungen von Hrn. Professor Hantzsch über die Natur der Körper von der Formel $R.N_2O_2H$ studirt worden ist, und dass die schöne Entdeckung Angeli's von der Identität des Productes aus Nitrobenzol und Hydroxylamin mit dem von Bamberger als Nitrosophenylhydroxylamin bezeichneten Körper keineswegs überrascht hat, sondern vielmehr den elegantesten Beweis für die Richtigkeit dieser später zu entwickelnden Ansichten geliefert hat.

---

427. Paul Fritsch: Ueber Patentblaufarbstoffe und einige Derivate des Benzylsultons, Benzylsultams und Benzalsultims.

(I. Mittheilung.)

[Mittheilung aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingeg. am 10. August; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

In der Reihe der Triphenylmethanfarbstoffe haben seit einigen Jahren gewisse Sulfosäuren[1]) Bedeutung erlangt. Ausgangsmaterialien für die Darstellung derselben sind *m*-Nitrobenzaldehyd und tertiäre aromatische Amine. In den Condensationsproducten wird die Nitro- zur Amidogruppe reducirt und letztere durch Diazotirung und Kochen in Hydroxyl umgewandelt. Durch Sulfurirung der *m*-Oxy- bezw. *m*-Alkyloxytetraalkyldiamidotriphenylmethane, $CH\begin{cases} C_6H_4.OR^{2)} \\ C_6H_4.NR_2 \\ C_6H^4.NR_2 \end{cases}$, entstehen Disulfosäuren, welche bei der Oxydation die Farbstoffe liefern. Dieselben färben Wolle und Seide in saurem Bade grünblau bis blau und dienen als Ersatz für Indigocarmin. Farbstoffe von ähnlicher Nuance entstehen durch Oxydation jener Leukosulfosäuren, welche an Stelle von Hydroxyl bezw. Alkyloxyl die Amido- bezw. die Mono- oder Dialkylamido-Gruppe oder Chlor oder Methyl enthalten. Alle diese Farbstoffe werden als verschiedene Marken »Patentblau« in den Handel gebracht.

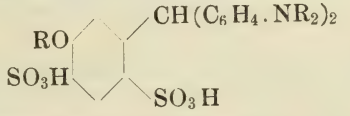
Aus dem grünen Farbstoff Malachitgrün wird also durch Einfügung der Hydroxyl- bezw. Alkyloxyl-Gruppe und zweier Sulfogruppen ein blauer Farbstoff. Erwägt man nun, welche Stellung die beiden Sulfogruppen im Molekül einnehmen mögen, so wird man in Anbetracht des Umstandes, dass behufs Sulfurirung des Tetramethyl-

---

[1]) Friedländer: Fortschritte der Theerfarbenfabrikation II, 18. D. R. P. 46384, diese Berichte **22**, Ref. 213.

[2]) R bedeutet Alkyl.

diamidodiphenylmethans[1]) dasselbe mit Schwefelsäuremonohydrat auf 110° erhitzt werden muss, während die Sulfurirung des *m*-Oxy- und *m*-Alkyloxytetramethyldiamidotriphenylmethans schon bei gewöhnlicher Temperatur stattfindet, wohl annehmen dürfen, dass die in letzterem Fall leicht stattfindende Sulfurirung auf die Anwesenheit der Hydroxylgruppe im Molekül zurückzuführen ist, und dass die beiden Sulfogruppen in denselben Benzolkern eintreten, welcher die Hydroxylgruppe enthält, und zwar — in Rücksicht auf die bekannte Orientirung von Hydroxyl im Benzolkern gegenüber neu eintretenden Sulfogruppen — in *o*- und *p*-Stellung zum Hydroxyl, — eine Vermuthung, welcher auch Nietzki in der 2. Auflage seiner »Chemie der organischen Farbstoffe« Ausdruck giebt. Demnach wäre für die Leukosulfosäure folgende Constitutionsformel wahrscheinlich:



Der Umstand, dass das Oxydationsproduct die thierische Faser blau färbt, dürfte der Anwesenheit einer Sulfogruppe in *o*-Stellung zum Triphenylmethankohlenstoff zuzuschreiben sein, womit im Einklang steht, dass allgemein die Nuance derjenigen Derivate des Bittermandelölgrüns, welche im Phenylrest in *o*-Stellung zum Methankohlenstoff einen Substituenten enthalten, stark blaustichig wird, und dass insbesondere die durch Condensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol

1. mit *m*-Amidobenzolsulfosäure[2]) und darauf folgende Eliminirung der Amidogruppe,

2. mit *m*-Toluolsulfosänre[3])

— Vorgänge, bei welchen zweifellos die Carbingruppe CH in *o*-Stellung zur Sulfogruppe eintritt — und nachherige Oxydation entstehenden Farbstoffe blaugrün färben.

Analytische Resultate über die Zusammensetzung der erwähnten Farbstoffe liegen bis jetzt in der chemischen Literatur nicht vor. Das eigenthümliche Verhalten derselben zu Ammoniak, Alkalien und Alkalicarbonaten, bezüglich dessen die Patentschrift folgende Angaben macht:

> »Die blaue Farbe der wässrigen Lösung der Farbstoffe verschwindet nicht auf Zusatz von Natronlauge in der Kälte, selbst nicht beim Kochen mit Ammoniak oder Sodalösung, und geht erst in Violet über beim Kochen mit Natronlauge«

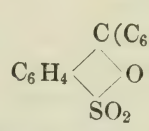
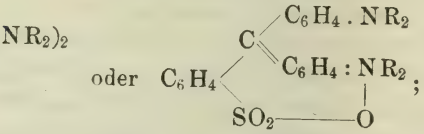
legt die Vermuthung nahe, dass in diesen Farbstoffen der Malachitgrünreihe, welche in *o*-Stellung zum Methankohlenstoff eine Sulfo-

[1]) D. R. P. 65017; diese Berichte 26, Ref. 70.

[2]) D. R. P. 80982; diese Berichte 28, Ref. 674.

[3]) D. R. P. 87176; Chem.-Ztg. (Cöthen) 1896, 567.

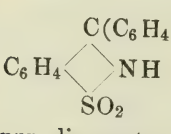
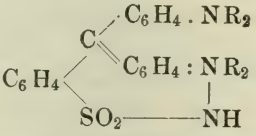
gruppe enthalten, dieselbe anhydridartig gebunden ist im Sinne der Formeln:

die erstere würde der Lactonformel, die zweite[1]) der chinoïden Formel der Phtaleïne entsprechen. Wie directe Beweise für die Richtigkeit einer der beiden Formeln erbracht werden können, vermag ich nicht abzusehen; Anhaltspunkte für die Beurtheilung der Constitution lassen sich aber vielleicht gewinnen durch die Untersuchung des Oxydationsproductes eines Tetraalkyldiamidotriphenylmethan-*o*-sulfamids,

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH(C_6H_4\,.\,NR_2)_2 & (1)\\ SO_2\,.\,NH_2 & (2)\end{matrix}.$$

Vorausgesetzt, dass das Oxydationsproduct die Zusammensetzung $C_{19}H_{13}(NR_2)_2NSO_2$ zeigt, so könnte von den beiden Formeln


und


wohl nur die erstere in Betracht kommen, und das Studium einer solchen Verbindung, ob Farbstoff oder nicht, ob überhaupt gefärbt oder nicht, scheint mir aus den angegebenen Gründen von Interesse zu sein.

Wenn die Lactonformeln die Constitution der Farbstoffe ausdrücken, so würden sie als Derivate der beiden Anhydride

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\ SO_2\end{matrix}>O \qquad \text{und} \qquad C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\ SO_2\end{matrix}>NH$$

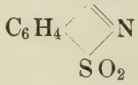
Benzylsulton — Benzylsultam

betrachtet werden können, deren Nomenclatur der Bezeichnung der inneren Anhydride der 1.8-Naphtol- und 1.8-Naphtylaminsulfosäure als

$$C_{10}H_6<\begin{matrix}O & (1)\\ SO_2 & (8)\end{matrix} \qquad \text{und} \qquad C_{10}H_6<\begin{matrix}NH & (1)\\ SO_2 & (8)\end{matrix}$$

Naphtsulton[2]) — Naphtsultam[3])

nachgebildet ist. Anschliessend bringe ich für ein um 2 Wasserstoffatome ärmeres Benzylsultam



die Bezeichnung Benzalsultim in Vorschlag.

[1]) Für die chinoïde Formel entscheidet sich Nietzki in seiner »Chemie der organischen Farbstoffe«, II. Auflage, S. 117.

[2]) Ann. d. Chem. **247**, 345. [3]) Diese Berichte **27**, 2138.

Ich stellte mir zunächst die Aufgabe, nach einer Methode zu suchen, welche es ermöglichte, Abkömmlinge jener Anhydride zu gewinnen, und weiterhin die Aufgabe, an möglichst einfachen Derivaten derselben deren besondere Reactionen zu studiren.

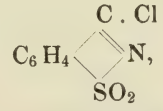
Zur Erreichung dieses Zieles sind bisher drei Wege eingeschlagen worden:

I. Ausgehend von *o*-Nitrotriphenylmethan sollte analog den in dem D. R. P. 70296[1]) beschriebenen Reactionen die Nitrogruppe auf dem Wege

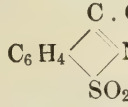
$$NO_2,\ NH_2,\ N_2Cl,\ S.CS.OC_2H_5,\ SH,\ SO_3H$$

in die Sulfogruppe verwandelt werden, eine Absicht, welche zunächst bei der leicht zugänglichen *m*-Nitroverbindung zu verwirklichen versucht wurde, aber wegen der sich ergebenden Schwierigkeiten aufgegeben werden musste.

II. Als Ausgangsmaterialien wurden solche Körper angewendet, welche die Sulfogruppe bereits in *o*-Stellung enthielten. So ergab Pseudosaccharinchlorid[2]),

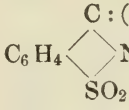


mit Benzol und Aluminiumchlorid condensirt, je nach den eingehaltenen Versuchsbedingungen:



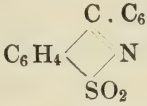
Phenylbenzalsultim

und



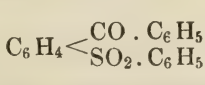
Diphenylbenzylsultam

mit Dimethylanilin und Aluminiumchlorid aber nur ein Condensationsproduct, vermuthlich



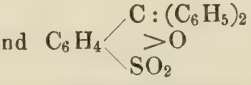
Dimethyl-*p*-amidophenylbenzalsultim.

Aus dem Chlorid der *o*-Sulfobenzoësäure wurden durch Condensation mit Benzol und Aluminiumchlorid ebenfalls zwei Körper, vermuthlich von der Constitution



o-Benzoyldiphenylsulfon

und



Diphenylbenzylsulton

erhalten.

[1]) Diese Berichte 26, Ref. 955. [2]) Diese Berichte 26, 2293.

III. Durch Condensation von substituirten Benzhydrolen mit *m*-Amidobenzolsulfosäure, ein Vorgang, bei welchem aller Voraussicht nach eine Reaction im Sinne der Gleichung:

$$(R \cdot C_6H_4)_2 : CH \cdot OH + C_6H_4 < \begin{matrix} NH_2\,(4) \\ SO_3H\,(2) \end{matrix}$$
$$= H_2O + (R \cdot C_6H_4)_2 : \overset{(1)}{C}H \cdot C_6H_3 < \begin{matrix} NH_2\,(4) \\ SO_3H\,(2) \end{matrix}$$

zu erwarten war, und Eliminirung der Amidogruppe mussten in *o*-Stellung sulfurirte Triphenylmethanderivate darstellbar sein.

Die Gewinnung der Tetramethyldiamidotriphenylmethan-*o*-sulfosäure nach diesem Verfahren ist in dem D. R. P. 80982[1]) beschrieben; beim Arbeiten nach den Angaben der Patentschrift — Diazotirung des Condensationsproductes in alkoholischer Lösung und Kochen mit Kupferoxydul — wurde ein so wenig zur Weiteruntersuchung einladendes Product erhalten, dass es gerathen schien, nach einem anderen Verfahren zwecks Eliminirung der Amidogruppe zu suchen.

Ein solches Verfahren ist von Limpricht[2]) und v. Ulatowski gefunden worden und besteht darin, dass aromatische Amine von der Formel

$$R \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$$

in Sulfazide von der Zusammensetzung

$$R \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot R$$

verwandelt und dann mit Alkalien erhitzt werden, wobei eine Spaltung im Sinne der Gleichung:

$$R \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5 + KOH$$
$$= R \cdot C_6H_5 + N_2 + H_2O + C_6H_5 \cdot SO_2K$$

stattfindet; diese Reaction ist in einem der Ges. f. chem. Ind. in Basel[3]) ertheilten Patente zur Anwendung gelangt mit dem Unterschiede, dass nicht das Sulfazid, sondern hydrazinsulfonsaures Alkali mit Alkalien erhitzt wird; in dem speciellen Falle der erwähnten Patentschrift wird *m*-sulfo-*p*-tolylhydrazinsulfonsaures Alkali in toluol-*o*-sulfosaures Alkali umgewandelt im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_3 < \begin{matrix} CH_3\,(1) \\ SO_3K\,(2) \\ NH \cdot NH \cdot SO_3K\,(4) \end{matrix} + KOH$$
$$= C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3\,(1) \\ SO_3K\,(2) \end{matrix} + N_2 + H_2O + K_2SO_3.$$

Bei Anwendung dieser Reaction für den vorliegenden Zweck — Eliminirung der Amidogruppe in dem Condensationsproduct — ist es gelungen, in guter Ausbeute das Alkalisalz einer Sulfosäure zu ge-

[1]) Diese Berichte **28**, Ref. 674. [2]) Diese Berichte **20**, 1238.
[3]) D. R. P. 68708; siehe diese Berichte **26**, Ref. 650.

winnen, welches bei der Oxydation mit Bleisuperoxyd in essigsaurer Lösung einen grünblauen Farbstoff liefert.

Obschon das bisher erhaltene experimentelle Material noch überaus lückenhaft ist, konnte ich doch nicht länger zögern, dasselbe schon jetzt zu veröffentlichen, weil Ira Remsen, wie ich erst kürzlich durch ein Referat[1]) in diesen Berichten erfuhr, über einige gelegentlich der vorliegenden Untersuchung dargestellte Körper schon vor etwa Jahresfrist berichtet hat, weil eine Publication im Interesse meines bisherigen Mitarbeiters liegt und weil ich durch dieselbe mir das Recht sichern möchte, in der angefangenen Richtung weiter arbeiten zu können.

Experimenteller Theil.

Darstellung von Pseudosaccharinchlorid, $C_6H_4\begin{matrix}\diagup CCl \diagdown \\ \diagdown SO_2 \diagup\end{matrix}N$.

Dieselbe erfolgte nach den Angaben von Jesurun[2]) mit der Abänderung, dass das Reactionsproduct nicht auf Eis gegossen, sondern dass zunächst die Chlorverbindungen des Phosphors durch Erhitzen auf 180° möglichst vollständig entfernt, und der Rückstand sofort in Benzol gelöst wurde. Beim Erkalten fällt das Chlorid aus, welches nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Benzol vom Schmelzpunkt 149° (Jesurun giebt 143—145° an) erhalten wird.

Condensation von Pseudosaccharinchlorid mit Benzol.

Das Chlorid wurde mit der etwa zehnfachen Menge Benzol übergossen, und eine dem angewandten Chlorid gleiche Gewichtsmenge Aluminiumchlorid hinzugefügt; alsbald tritt Entwicklung von Chlorwasserstoff ein. Nachdem das Gemisch über Nacht gestanden hatte, wurde es einige Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt und nach dem Abkühlen in kalte, sehr verdünnte Salzsäure eingetragen. Nach tüchtigem Durchschütteln wurde die Benzollösung abgehoben, über Potasche getrocknet und der Krystallisation überlassen. Es waren zwei durch ihre Krystallform wohl unterschiedene Körper entstanden, welche durch Auslesen getrennt und durch mehrmalige Krystallisation aus Benzol in reinem Zustande erhalten wurden.

Das bei 164° schmelzende Product bildet glasglänzende, rhombische Tafeln.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_9NSO_2$.

	Procente:	C 64.1,	H 5.8,	S 13.2.
Gef.	»	» 64.2,	» 5.2, 5.5,	» 13.1.

---

[1]) Diese Berichte 29, Ref. 352—356. [2]) Diese Berichte 26, 2293.

Der andere bei 210° schmelzende Körper wird in Form zugespitzter Prismen erhalten.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{15}NSO_2$.

Procente: C 71.0, H 4.7, S 10.0.

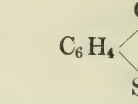
Gef. » » 71.1, » 4.8, » 9.9.

Eine eingehendere Prüfung ergab, dass

1) der bei 164° schmelzende Körper fast ausschliesslich durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf das Chlorid und Benzol in der Kälte (Gewichtsverhältniss von Aluminiumchlorid zu Chlorid etwa 1 : 1),

2) der bei 210° schmelzende Körper sowohl durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf das Chlorid und Benzol in der Wärme (Gewichtsverhältniss von Aluminiumchlorid zu Chlorid etwa 2 : 1), wie auch durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf die Benzollösung des bei 164° schmelzenden Productes in der Wärme entsteht.

Gemäss Bildungsweise und Analyse hat der niedriger schmelzende Körper die Constitution



ist demnach zu bezeichnen als Phenylbenzalsultim und ist zweifellos identisch mit dem von Remsen und Saunders[1]) durch Behandlung des *o*-Benzoylbenzolsulfochlorids, $C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot C_6H_5\\SO_2Cl\end{matrix}$, mit Ammoniak erhaltenen Körper, für welchen dieselben den Schmelzpunkt 163° angeben.

Dem bei 210° schmelzenden Product, welches aus dem bei 164° schmelzenden durch Addition von 1 Mol. Benzol entsteht, kommt wahrscheinlich die Constitution $C_6H_4<\begin{matrix}C:(C_6H_5)_2\\>NH\\SO_2\end{matrix}$ zu, wonach es zu bezeichnen ist als Diphenylbenzylsultam, welches voraussichtlich auch durch Condensation von Benzhydrol mit *m*-Amidobenzolsulfosäure, Eliminirung der Amidogruppe, Umwandlung in das Sulfamid und Oxydation desselben darstellbar sein wird. Für die angenommene Constitution spricht auch der Umstand, dass es gelingt, ein Kaliumsalz des Sultams darzustellen, welches aus verdünntem Alkohol in zollangen, farblosen Nadeln krystallisirt; obschon die Analyse nur annähernd stimmende Zahlen ergab, sprechen dieselben doch für die Zusammensetzung $C_6H_4<\begin{matrix}C:(C_6H_5)_2\\>NK\\SO_2\end{matrix}$.

[1]) Diese Berichte 29, Ref. 356; Chem. Centralblatt 1895, II, 46.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{14}NSO_2K$.
Procente: C 63.5, H 3.9, K 10.9.
Gef. » » 62.6, » 4.2, » 9.7.

Versuche, das Diphenylbenzylsultam durch Erhitzen mit conc. Salzsäure, mit in Eisessig gelöstem Chlorwasserstoff, mit alkoholischer Kalilauge im Einschmelzrohr auf Temperaturen von 100—150° aufzuspalten, waren bisher ohne Erfolg.

Condensation von Pseudosaccharinchlorid mit Dimethylanilin.

1 Gewichtstheil Chlorid wurde in etwa 10 Gewichtstheilen Dimethylanilin unter Erwärmen gelöst, und in die gekühlte Lösung $1\frac{1}{2}$ Gewichtstheile Aluminiumchlorid eingetragen. Das Gemisch blieb einige Tage bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen, wurde dann in Wasser eingetragen und zur Entfernung des überschüssigen Dimethylanilins mit Wasserdampf destillirt. Der Rückstand wurde durch Abpressen von Wasser möglichst befreit und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Toluol in Form farbloser Blättchen vom Schmelzpunkt 221° erhalten; bei langsamem Verdunsten der Lösung in Aceton entstehen sehr schöne, glasglänzende, vierseitige, säulenförmige Krystalle.

Die Analysen ergaben folgendes Resultat:

1) durch Verbrennung im Schiffchen:

C	63.1	62.7	62.5
H	4.4	4.5	4.4

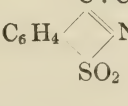
2) durch Verbrennung der mit Kupferoxyd und Bleichromat gemischten Sustanz:

C	63.0	62.6	61.3	61.8	61.9
H	4.7	5.2	5.1	4.2	4.5
N	10.7				

3) durch Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure:

C	61.8	61.8	61.6	61.8
S	11.9	11.9		

4) für eine Verbindung von der Constitution



berechnen sich

C 62.9 H 4.9 N 9.8 S 11.2

Die Substanz machte einen durchaus einheitlichen Eindruck; die gefundenen analytischen Zahlen weichen indess von den berechneten so stark ab, dass ich es einstweilen dahingestellt sein lassen möchte,

ob dem Condensationsproduct wirklich die angegebene Constitution zukommt.

Darstellung des Chlorids der *o*-Sulfobenzoësäure und Condensation desselben mit Benzol.

Zu der Zeit, als die in der Ueberschrift angedeuteten Versuche vorgenommen wurden, waren mir die Untersuchungen von Remsen[1]) und seinen Mitarbeitern über die beiden isomeren Chloride der *o* Sulfobenzoësäure und deren Umsetzungen noch nicht bekannt; auch eine vorläufige Notiz von Remsen[2]) war mir leider entgangen.

Durch Behandlung des Reactionsproductes von Phosphorpentachlorid und *o*-Sulfobenzoësäure mit Benzol und Aluminiumchlorid ist es mir ebenfalls gelungen, zwei isomere Körper von der Zusammensetzung $C_{19}H_{14}SO_3$ zu erhalten; die Darstellung zweier isomerer Chloride der *o*-Sulfobenzoësäure hingegen ist nicht gelungen.

Wegen des zum Theil abweichenden Ergebnisses sollen die angestellten Versuche kurz beschrieben werden.

Als Ausgangsmaterial diente sowohl das saure Ammoniumsalz wie das Dikaliumsalz der *o*-Sulfobenzoësäure. Dieselben wurden mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbade erhitzt, bis ein gleichförmiger Brei entstanden war. Das Reactionsproduct wurde nunmehr entweder direct, oder, nachdem das Phosphoroxychlorid im trockenen Kohlendioxydstrom abdestillirt worden war, mit Benzol geschüttelt, die Benzollösung von dem anorganischen Salz durch Filtriren getrennt, sofort mit Aluminiumchlorid versetzt und auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde Eiswasser allmählich zugefügt, die Benzollösung abgehoben, und der nach dem Verdunsten des Benzols erhaltene Rückstand durch Krystallisation gereinigt. Meist war bei der Reaction ein bei 186° schmelzender Körper entstanden; einige Male wurde eine bei 162° schmelzende Substanz erhalten. Beide Körper gaben bei der Analyse auf die Formel $C_{19}H_{14}SO_3$ stimmende Zahlen.

Analyse des bei 186° schmelzenden Körpers:

Ber. Procente: C 70.8, H 4.4, S 9.9.
Gef. » » 70.6, » 4.1, » 9.9, 10.0.

Analyse des bei 162° schmelzenden Körpers:

Ber. Procente: C 70.8, H 4.4, S 9.9.
Gef. » » 71.1, » 4.2, » 10.0.

Der bei 186° schmelzende Körper fällt aus der Toluollösung in grossen zu Gruppen vereinigten Krystallen aus und ist zum Unterschied von dem bei 162° schmelzenden schwer löslich in warmem Benzol, welches also bei gleichzeitigem Entstehen der beiden Stoffe

[1]) Diese Berichte **29**, Ref. 352—356. [2]) Diese Berichte **26**, 2634.

ein Trennungsmittel für dieselben abgiebt. Der bei 162° schmelzende Körper krystallisirt aus Benzol in prismatischen Tafeln.

Unter solchen Umständen erschien es angezeigt, zunächst das Chlorid der *o*-Sulfobenzoësäure in möglichst reinem Zustande darzustellen und dann mit Benzol zu condensiren. Zu dem Zweck wurde das Anhydrid $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}>O$ mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid im Rohr auf 170° erhitzt; der Rohrinhalt war flüssig und wurde im luftverdünnten Raum destillirt; es ergaben sich zwei Fractionen:

eine unter 15 mm Druck bei 110° und
» » 15 mm » » 183° siedende.

Die erstere erwies sich durch die Analyse:

Ber. für $C_6H_4<\begin{matrix}CO\,Cl\\Cl\end{matrix}$
Procente: Cl 40.5.
Gef. » » 40.2.

als *o*-Chlorbenzoylchlorid; die andere erstarrte nach kurzer Zeit zu einer harten, porzellanartigen Masse, welche bei der Analyse für das Chlorid $C_6H_4<\begin{matrix}CO\,Cl\\SO_2Cl\end{matrix}$ stimmende Zahlen ergab:

Analyse: Ber. Procente: Cl 29.7.
Gef. » » 29.8.

Durch Condensation dieses Chlorids mit Benzol und Aluminiumchlorid wurde in sehr guter Ausbeute nur der bei 186° schmelzende Körper gewonnen.

Ich schliesse mich der von Remsen und Saunders[1]) geäusserten Ansicht, dass von den beiden Formeln

$$C_6H_4\begin{matrix}CO\,.\,C_6H_5\\SO_2\,.\,C_6H_5\end{matrix} \quad \text{und} \quad C_6H_4\begin{matrix}C:(C_6H_5)_2\\>O\\SO_2\end{matrix}$$

wahrscheinlich die erste dem bei 186° schmelzenden, die zweite dem bei 162° schmelzenden Körper zukommt, an, führe aber die Entstehung des letzteren nicht auf ein isomeres Chlorid

$$C_6H_4\begin{matrix}CCl_2\\>O\\SO_2\end{matrix}$$

zurück, weil es nicht gelang dasselbe aufzufinden; der Vermuthungen über die Umstände, denen die Bildung des bei 162° schmelzenden Körpers zugeschrieben werden dürfte, enthalte ich mich vorläufig; die Constitution desselben wird als erwiesen gelten können, wenn es möglich sein sollte durch Condensation von Benzhydrol mit *m*-Amido-

[1]) Diese Berichte 29, Ref. 356.

benzolsulfosäure, Eliminirung der Amidogruppe und Oxydation der dann zu erwartenden Triphenylmethansulfosäure

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH(C_6H_5)_2 & (1) \\ SO_3H & (2) \end{matrix}$$

ein mit dem obigen identisches Product zu erhalten.

Das Verhalten des für Diphenylbenzylsulton gehaltenen Körpers zu Alkalien bezüglich der Fähigkeit dadurch aufgespalten zu werden ist bisher nicht studirt worden.

Darstellung[1]) der
Tetramethyl-*p*-triamidotriphenylmethan-*o*-sulfosäure.

6 g Tetramethyldiamidobenzhydrol, 4 g *m*-Amidobenzolsulfosäure, 120 g Wasser, 4 g concentrirte Schwefelsäure werden so lange am Rückflusskühler gekocht, bis eine Probe mit Essigsäure keine Blaufärbung mehr ergiebt, ein Zeichen, dass Hydrol nicht mehr vorhanden ist. Beim Stehen dieses Condensationsgemisches über Nacht scheidet sich etwas *m*-Amidobenzolsulfosäure ab, welche durch Absaugen entfernt wird. Die grüne Lösung wird mit Thierkohle und sehr wenig Zinkstaub geschüttelt, filtrirt und mit Natronlauge nahezu neutralisirt; giebt man jetzt zu der gekühlten Lösung eine concentrirte Auflösung von Natriumacetat hinzu, so fällt die Sulfosäure in nahezu farblosen, verfilzten Nädelchen aus; sie wird abgesaugt, einige Male mit kaltem Wasser gewaschen und i. V. getrocknet. An der Luft färbt sie sich rasch blau. Die Ausbeute ist bei Anwendung reiner Ausgangsmaterialien eine fast quantitative.

Da die i. V. getrocknete Substanz noch Wasser enthält, wurde sie für die Analyse bei 110° im Wasserstoffstrome getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{23}H_{27}N_3SO_3$.
Procente: C 64.9, H 6.4, N 9.9, S 7.5.
Gef. » » 65.4, » 6.6, » 10.0, » 7.5.

Die Condensation des Hydrols mit der Sulfosäure hat also im Sinne der Gleichung

$$\begin{matrix} (4)\ H_2N \\ (2)\ HO_3S \end{matrix} > C_6H_4 + (HO)CH(C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2)_2$$
$$= H_2O + \begin{matrix} (4)\ H_2N \\ (2)\ HO_3S \end{matrix} > C_6H_3 \cdot \overset{(1)}{C}H(C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2)_2$$

stattgefunden; dass hierbei der Methankohlenstoff in *p*-Stellung zur Amidogruppe der Amidosulfosäure eingegriffen hat, ist, wie bereits eingangs erwähnt wurde, ausserordentlich wahrscheinlich und soll bei Fortsetzung der Arbeit zu beweisen versucht werden.

Versuche, die Amidogruppe nach bekannten Reactionen durch Brom oder Jod zu substituiren, schlugen fehl. Wahrscheinlich dürfte

[1]) Gemäss den Angaben des D. R. P. 80982; diese Berichte 28, Ref. 674.

es aber auf dem bereits in der Einleitung erwähnten Wege — Diazotirung der Tetramethyl-*p*-triamidotriphenylmethan-*o*-sulfosäure, Eintragen der Diazolösung in Natriumsulfit, Reduction mit Zinkstaub und Erhitzen des hydrazinsulfonsauren Salzes mit Alkalien — gelungen sein, die Amidogruppe durch Wasserstoff zu ersetzen; über das Ergebniss dieser Versuche wie über das Ergebniss des schon angedeuteten Versuches, das *o*-Sulfamid des Tetramethyldiamidotriphenylmethans darzustellen und zu einem Sultam zu oxydiren, soll später berichtet werden.

Hrn. Dr. W. Prenntzell, welcher die Bearbeitung des experimentellen Theiles dieser Abhandlung mit Eifer und Geschick durchgeführt hat, spreche ich an dieser Stelle meinen Dank aus.

428. Rud. Wegscheider: Zur Theorie der Esterbildung.

(Eingegangen am 1. October.)

Das im 12. diesjährigen Hefte dieser Berichte erschienene Referat über die Mittheilung von A. Angeli: »Ueber das V. Meyer'sche Gesetz der Veresterung« veranlasst mich, darauf aufmerksam zu machen, dass die theoretischen Erörterungen Angeli's vollkommen mit den von mir ein Jahr früher über denselben Gegenstand gegebenen übereinstimmen. In meiner Arbeit: »Untersuchungen über die Hemipinsäure und die Esterbildung« [1]) habe ich die Annahme intermediärer Additionsproducte (Theorie der Esterbildung von Henry) zur Erklärung der schwierigen Esterificirung diorthosubstituirter aromatischer Säuren mittels Salzsäure und Alkohol (im Gegensatz zur Esterbildung aus dem Silbersalz) und zur Erklärung der Schwerverseifbarkeit der betreffenden Ester herangezogen [2]). In einer bald darauf in diesen Berichten [3]) veröffentlichten Mittheilung habe ich auch die Ausdehnung dieser Auffassung auf die Verseifung der Säurechloride und Nitrile erwähnt. Diese Veröffentlichungen waren Hrn. Angeli, wie er mir brieflich mitzutheilen die Güte hatte, bei Abfassung seiner Mittheilung nicht bekannt gewesen.

Salzburg, 1. August 1896.

[1]) Monatsh. f. Chem. 16, S. 130 ff., insbesondere S. 137 und 148 (1895).

[2]) Die betreffenden Ausführungen sind in das in diesen Berichten erschienene Referat nicht aufgenommen worden.

[3]) Diese Berichte 28, 1474.

429. C. Paal und L. Mohr: Ueber einige Derivate des *m*-Dijod-*p*-oxybenzaldehyds.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Durch Einwirkung von Jod auf *m*-Oxybenzaldehyd bildet sich, wie kürzlich von dem Einen von uns gezeigt wurde[1]), als Hauptproduct der Reaction *m*-Dijod-*p*-oxybenzaldehyd und nicht, wie Herzfeld[2]) angiebt, der *m*-Monojod-*p*-oxybenzaldehyd. Letztere Substanz konnte in geringer Menge in den Mutterlaugen von der schwer löslichen Dijodverbindung nachgewiesen werden und entsteht nur, wenn eine zur vollständigen Ueberführung des *p*-Oxybenzaldehyds in das Bijodsubstitutionsproduct ungenügende Menge Jod angewendet wird; andernfalls erhält man Dijodoxybenzaldehyd in quantitativer Ausbeute. Zur genaueren Kennzeichnung des bisher noch wenig untersuchten Dijodoxybenzaldehyds wurde sein Verhalten bei der Oxydation, gegen Ketone, Hydroxylamin, Phenylhydrazin, primäre Amine u. s. w. untersucht. Durch Oxydation des Aldehyds mit Kaliumpermanganat entstand glatt die von Peltzer[3]) beschriebene *m*-Dijod-*p*-oxybenzoësäure. Damit ist die Constitution des Aldehyds als: festgestellt. Mit primären aromatischen Aminen vereinigt er sich sehr leicht zu gut krystallisirenden Condensationsproducten. Glatt gelingt auch die Condensation des Aldehyds zur entsprechenden Zimmtsäure nach der Perkin'schen Synthese:

$$C_6H_2J_2(OH).CHO + CH_3COONa = C_6H_2J_2(OH).CH:CH.COONa + H_2O.$$

m-Dijod-*p*-oxybenzaldehyd.

Darstellung und Eigenschaften des Aldehyds sind schon beschrieben worden (loc. cit.).

Durch Einwirkung von Natriummethylat versuchten wir die beiden Jodatome im Dijodoxybenzaldehyd durch Methoxyl zu ersetzen und so zum Syringa-Aldehyd, dem *m*-Dimethoxy-*p*-oxybenzaldehyd zu gelangen. Erhitzt man den jodirten Aldehyd im Einschmelzrohr mit überschüssigem Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung einige Zeit über 200°, so tritt thatsächlich partielle Substitution des Jods durch Methoxyl ein. Das Reactionsproduct stellt ein dickes, gelbliches, angenehm riechendes Oel dar, welches aber noch Jod ent-

[1]) Diese Berichte 28, 2407. [2]) Diese Berichte 10, 2196.

[3]) Ann. d. Chem. 146, 294.

hält, von dem es ohne tiefer greifende Veränderung auf keine Weise befreit werden konnte. Das Oel zeigt aldehydische Eigenschaften und wird, besonders in Lösung, sehr leicht durch den Luftsauerstoff unter Bildung harziger Producte oxydirt.

Der *m*-Dijod-*p*-oxybenzaldehyd verhält sich den neutralen Alkalicarbonaten gegenüber wie eine Säure, indem er sie unter Entwicklung von Kohlensäure zerlegt und verhältnissmässig sehr beständige Alkalisalze bildet.

Das Natriumsalz, $C_6H_2J_2(ONa).CHO$, krystallisirt aus Wasser in langen, weissen Nadeln und zeichnet sich durch seine Schwerlöslichkeit in wässrigen Alkalien aus. Auch von Aethyl- und Methylalkohol wird es nur wenig gelöst.

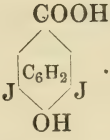
Das Silbersalz, $C_6H_2J_2(OAg).CHO$, fällt auf Zusatz von Silbernitrat zur verdünnten, ammoniakalischen Lösung des Aldehyds in Gestalt eines gelblichen, pulverigen, in Wasser unlöslichen Niederschlages aus, der durch überschüssiges Ammoniak leicht und vollständig gelöst wird.

Analyse: Ber. für $C_7H_3J_2O_2Ag$.

Procente: Ag 22.45.

Gef. » » 22.55.

m-Dijod-*p*-oxybenzoësäure,



Zur Ueberführung des Aldehyds in diese Säure werden 3 Th. des ersteren unter Zusatz von 2 Th. Aetzkali in 75 Th. Wasser gelöst, und zu dieser Lösung in kleinen Portionen unter Umschütteln 0.84 Th. Kaliumpermanganat in 1procentiger Lösung hinzugefügt. Die Oxydation vollzieht sich bei Zimmertemperatur langsam unter Abscheidung von Braunstein. Aus dem eingeengten, farblosen Filtrat wird die Säure durch verd. Schwefelsäure krystallinisch gefällt, aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt und auf diese Weise in schönen, weissen, bei 237° schmelzenden Nadeln erhalten.

Analyse: Ber. für $C_7H_4J_2O_3$.

Procente: C 21.54, H 1.03, J 65.13.

Gef. » » 21.94, » 1.41, » 65.52.

m-Dijod-*p*-oxybenzaldoxim, $C_6H_2J_2(OH).CH:N.OH$.

Zur Darstellung des Oxims wird der Aldehyd in soviel Natronlauge gelöst, als zur Bildung des Natriumsalzes und zur Zerlegung des in geringem Ueberschuss angewandten salzsauren Hydroxylamins nöthig ist, und die klare Lösung 1—2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Durch Einleiten von Kohlensäure in die erkaltete Lösung fällt das Oxim in weissen, kurzen Nädelchen aus, die sich schwer in

Aether, mässig in Alkohol, leichter in Chloroform, Benzol und Essigäther lösen. In ganz reinem Zustande erhielten wir das Oxim durch Auflösen desselben in Essigäther und Einleiten von trockener, gasförmiger Salzsäure. Das Chlorhydrat scheidet sich als weisses Krystallpulver ab, welches, durch Sodalösung zerlegt, nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol schöne, weisse, bei 203° schmelzende Nadeln des reinen Oxims lieferte.

Die Verbindung erwies sich sehr beständig. Eine Ueberführung in das Nitril gelang nicht.

Analyse: Ber. für $C_7H_5J_2O_2N$.

Procente: N 3.59, J 65.29.

Gef. » » 3.55, » 65.61.

m-Dijod-*p*-oxybenzylidenphenylhydrazon, $C_6H_2J_2(OH).CH:N.NH.C_6H_5$.

Der Aldehyd vereinigt sich sehr leicht schon in der Kälte mit Phenylhydrazin zum oben genannten Hydrazon. Behufs Darstellung werden die Componenten in alkoholischer Lösung kurze Zeit erwärmt, und das Reactionsproduct, welches sich anfänglich leicht ölig abscheidet, wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Wir erhielten es so in Form gelber Nadeln vom Schmp. 160°, leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{10}N_2J_2O$.

Procente: N 6.03, J 54.74.

Gef. » » 5.98, » 54.58.

m-Dijod-*p*-oxybenzylidenanilin, $C_6H_2J_2(OH).CH:N.C_6H_5$.

Anilin condensirt sich unter Wasseraustritt mit dem Aldehyd sowohl beim Erhitzen der Componenten für sich, als auch in conc. alkoholischer oder ätherischer Lösung. In ersterem Falle scheidet sich das Condensationsproduct auf Zusatz von wenig Alkohol in rothen Krystallkörnern aus. Ebenso erhält man es nach dem zweiten Verfahren, wenn die concentrirten Lösungen rasch abgekühlt werden.

Wie die von S. Kromschröder und dem Einen von uns beschriebenen Condensationsproducte aus *m*-Dibrom-*p*-oxybenzaldehyd und Anilin bezw. *p*-Toluidin[1]) verhält sich auch das Dijodoxybenzylidenanilin bei langsamer Krystallisation aus Alkohol, wobei es sich in prächtigen, metallisch violetglänzenden, gerippten und gezähnten Tafeln oder Schuppen ausscheidet, welche beim Trocknen bei 100° Krystallalkohol abgeben und sich roth färben. Der Gewichtsverlust entsprach 1 Mol. Krystallalkohol auf 1 Mol. des Condensationsproducts. Aus alkoholfreien Lösungsmitteln, z. B. Essigäther und Benzol, in denen sie sich leicht löst, krystallisirt die Substanz in derben,

[1]) Diese Berichte 28, 3234.

rothen Krystallen. Auch aus alkoholischer Lösung erhielten wir zuweilen ein Gemenge von rothen und metallisch violetten Krystallen. Bei längerem Verweilen in der alkoholischen Flüssigkeit verwandeln sich aber die rothen Krystalle schliesslich vollkommen unter Aufnahme von Krystallalkohol in die violette Modification.

Das Dijodoxybenzylidenanilin schmilzt bei 169° und löst sich leicht in verdünntem, ätzendem Alkali, aus welchem es durch vorsichtigen Zusatz von Säuren in krystallinischen, rothen Flocken gefällt wird. Sämmtliche Lösungen sind intensiv gelb gefärbt. Die Ausbeute ist quantitativ.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_9J_2NO$.
Procente: C 34.74, H 2.00, N 3.11, J 56.57.
Gef. » » 34.73, » 2.51, » 3.07, » 56.71.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_9J_2NO.C_2H_6O$.
Procente: Alkohol 9.3.
Gef. » » 10.5.

m-Dijod-*p*-oxybenzyliden-*p*-toluidin,
$C_6H_2J_2(OH).CH:N.C_6H_4.CH_3$,

wurde wie die vorstehend beschriebene Verbindung dargestellt. Aus Alkohol krystallisirt es in schönen, metallisch glänzenden, blauen Blättern, welche aber, wie wir uns wiederholt überzeugt haben, keinen Krystallalkohol enthalten. Die Substanz schmilzt unter Zersetzung bei 189° und löst sich leicht in Chloroform, Benzol und Essigäther, fast gar nicht in Ligroïn.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}J_2NO$.
Procente: N 3.03, J 54.86.
Gef. » » 3.09, » 55.29.

m-Dijod-*p*-oxybenzyliden-*α*-naphtylamin,
$C_6H_2J_2(OH).CH:N.C_{10}H_7$,

entsteht durch vorsichtiges Erwärmen der Componenten in alkoholischer Lösung. Die Verbindung krystallisirt in nicht ganz reinem Zustande ziemlich schwierig und scheidet sich theilweise amorph aus. Bei langsamer Verdunstung ihrer alkoholischen Lösung bekamen wir sie in Gestalt orange gefärbter, dicker, in einander verwachsener Tafeln vom Schmp. 156°, welche sich leicht in Chloroform, Benzol und Essigäther, sehr schwer in Ligroïn lösen.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{11}J_2NO$.
Procente: N 2.80, J 50.90.
Gef. » » 2.86, » 51.36.

m-Dijod-*p*-oxybenzyliden-*β*-naphtylamin,
$C_6H_2J_2(OH).CH:N.C_{10}H_7$,

wurde wie das *α*-Derivat dargestellt. Es ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwerer löslich als dieses und krystallisirt aus Alkohol in rothen, bei 165° schmelzenden Krystallen.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{11}J_2NO$.

Procente: N 2.80, J 50.90.
Gef. » » 3.01, » 50.71.

m-Dijod-*p*-oxybenzylidenaceton, $C_6H_2J_2(OH).CH:CH.CO.CH_3$.

Dijodoxybenzaldehyd wirkt bei Zusatz von sehr verdünnter Natronlauge als Condensationsmittel auf Aceton nicht ein. Erst bei Anwendung einer concentrirteren Lauge tritt die Reaction ein. Der Aldehyd wurde in verdünnter Natronlauge gelöst, etwas mehr als die berechnete Menge Aceton und nun conc. Alkali zugegeben, bis eben die Ausscheidung des Aldehydnatriumsalzes beginnt. Die Condensation vollzieht sich nur langsam; erst nach 5—6tägigem Stehen kann der Process als beendet angesehen werden. Das Reactionsproduct wurde nach dem Verdünnen der Lösung mit Wasser durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt. Wir erhielten es so in fast weissen, radialfaserigen Kügelchen oder in gelblichen, zu Büscheln vereinigten Nadeln, die bei 168° schmelzen und sich in den meisten der gebräuchlichen organischen Lösungsmittel, Ligroïn ausgenommen, als ziemlich leicht löslich erwiesen.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_8J_2O_2$.

Procente: C 28.98, H 1.93, J 61.35.
Gef. » » 29.10, » 2.22, » 61.47.

m-Dijod-*p*-oxyzimmtsäure, $C_6H_2J_2(OH).CH:CH.CO_2H$.

Zur Darstellung dieser Säure werden 4 Th. Aldehyd mit 3 Th. entwässertem Natriumacetat und 8 Th. Essigsäureanhydrid in einem mit Steigrohr versehenen Kolben im Oelbade 10—12 Stunden auf 130—140° erhitzt. Nach beendigter Einwirkung wird die erkaltete Schmelze zuerst mit Wasser, dann mit Sodalösung bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt, mit Thierkohle in der Wärme behandelt, und das Filtrat mit Schwefelsäure angesäuert. Die Dijodoxyzimmtsäure fällt als weisse, voluminöse, anscheinend amorphe Masse aus, die abfiltrirt und mit Wasser gut ausgewaschen wird. Die Säure ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, Alkohol, Benzol, leichter löslich in Eisessig und Essigäther. Aus Alkohol krystallisirt sie in mattweissen, mikroskopischen Nädelchen, aus Essigäther dagegen in schönen, glänzenden, weissen, flachen Nadeln, welche bei 245° unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_9H_6J_2O_3$.

Procente: C 25.96, H 1.44, J 61.06.
Gef. » » 26.17, » 1.83, » 60.91.

Das Silbersalz, $C_9H_5J_2O_3Ag$, fällt auf Zusatz von Silbernitrat zur ammoniakalischen Lösung der Säure als weisser, in Wasser unlöslicher, körniger Niederschlag aus, der sich ziemlich lichtbeständig zeigte.

Analyse: Ber. für $C_9H_5J_2O_3Ag$.

Procente: Ag 20.65.

Gef. » » 19.84.

Methylester, $C_9H_5J_2O_3 . CH_3$. Die Säure wurde in der 5—6-fachen Menge abs. Methylalkohol suspendirt, und gasförmige Salzsäure unter schwachem Erwärmen bis zur vollständigen Lösung eingeleitet. Aus wenig Alkohol, in dem er sich leicht löst, umkrystallisirt, stellt der Ester kleine, weisse Nadeln vom Schmp. 107° dar.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_8J_2O_3$.

Procente: C 27.91, H 1.86, J 59.07.

Gef. » » 27.82, » 2.29, » 58.87.

---

430. Carl Goldschmidt: Zur Darstellung von Phenylhydroxylamin.

(Eingegangen am 1. October.)

Den Reductionsmethoden des Nitrobenzols zu Phenylhydroxylamin von Wohl und Bamberger möchte ich eine neue hinzufügen, welche wohl eigentlich nur eine Aenderung der beiden oben genannten Methoden darstellt, aber wesentliche Vortheile bietet. Es gelingt nämlich, fast alles Nitrobenzol zu Phenylhydroxylamin zu reduciren und jede Bildung von Anilin zu vermeiden, wenn in ätherischer Lösung gearbeitet wird.

Man löst Nitrobenzol in der 10fachen Menge Aether, welchem man einige ccm Wasser zugesetzt hat, fügt überschüssigen Zinkstaub und einige Gramm Chlorcalcium hinzu und erwärmt drei Stunden lang auf dem Wasserbade.

Man filtrirt, lässt den Aether verdunsten und wäscht den Rückstand mit Ligroïn.

Man erhält so vollständig reines Phenylhydroxylamin.

431 E. Davidis: Ueber Aldazine, Ketazine und Benzosazone von Aldosen und Ketosen.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität zu Kiel.]

(Eingegangen am 13. August; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Auf Veranlassung von Hrn. Professor Curtius habe ich vor mehr als zwei Jahren die Einwirkung von Hydrazinhydrat und Säurehydraziden auf Zuckerarten zu untersuchen begonnen[1]). Da diese Untersuchungen sehr bald Unterbrechung erleiden mussten, konnte ich dieselben erst im Januar dieses Jahres wieder aufnehmen. Inwischen sind von R. Radenhausen[2]), ehemaligem Privat-Assistenten des Hrn. Geheimrath Curtius, und dann von anderen Forschern[3]) eine Reihe von Benzhydrazonen verschiedener Aldosen durch Einwirkung von Benzhydraziden auf letztere dargestellt worden. Dieselben repräsentiren die einfachen Condensationsproducte zwischen einem Molekül Säurehydrazid und einem Molekül der Aldose und bilden demnach die Analoga der entsprechenden Phenylhydrazone. Ich habe infolgedessen die Untersuchung dieser Körper eingestellt.

Inzwischen ist es mir aber gelungen, Verfahren zu finden, um die Aldazine, Ketazine und vor allem die Benzosazone von Aldosen und Ketosen zu erhalten, und ich möchte über die bisher gewonnenen Resultate hier kurz referiren, um mir dieses interessante Arbeitsgebiet für einige Zeit zu sichern.

Glucosealdazine.

$$\begin{array}{cc} CH_2 . OH & CH_2 . OH \\ [(CH(OH)]_4 & [CH(OH)]_4 \\ CH : N . N : CH. & \end{array}$$

Allgemeine Darstellungsweise für die Zuckeraldazine. Man giebt zu dem fein gepulverten Zucker die für zwei Moleküle berechnete Menge Hydrazinhydrat in geringem Ueberschuss und erwärmt das Gemisch mit trocknem Methylalkohol längere Zeit auf dem Wasserbade. Zweckmässig nimmt man nicht mehr als 4 g Zucker, der zu seiner Lösung etwa 30 ccm Alkohol gebraucht, da bei Anwendung grösserer Mengen leicht Verschmierung eintritt. Ist der Zucker in Lösung gegangen, was ungefähr nach einer viertel bis halben Stunde eingetreten ist, so digerirt man noch ungefähr zwei Stunden auf dem Wasserbade und lässt erkalten. Hierbei scheidet sich an den Wänden des Kölbchens stets eine melasseartige Masse ab, von der man die alkoholische Lösung leicht abgiessen kann. Die so erhaltene klare Flüssigkeit trägt man unter stetigem Rühren in absolut trockenen

[1]) Journ. prakt. Chem. 50, 283. [2]) Zeitschr. Rübenzucker-Ind. 44, 768.

[3]) Diese Berichte 28, 160; Zeitschr. Rübenzucker-Ind. 45, 117; das. 116; das. 46, 270.

Aether, dem man etwas trockenes Aceton hinzugefügt hat, vorsichtig tropfenweise ein. Das Aldazin scheidet sich sogleich als weisses Pulver am Boden des Gefässes aus. Man saugt rasch auf einem Filter ab, wäscht gut mit Aether aus und bringt das noch ätherfeuchte Pulver in einen Vacuumexsiccator. Der Zusatz von Aceton bezweckt die Entfernung des überschüssigen Hydrazinhydrates, mit dem dasselbe das in Aether leicht lösliche Dimethylketazin[1]) bildet.

Das Verfahren zur Darstellung des Glucosealdazins ist für die Darstellung der anderen Aldazine wie Ketazine allgemein gültig.

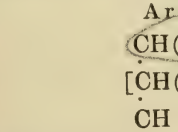
Glucosealdazin bildet ein weisses, lockeres, äusserst hygroskopisches, mikrokrystallines Pulver. Es ist leicht in Wasser und Methylalkohol mit neutraler Reaction löslich, unlöslich in Aether, Chloroform und Benzol. Der Körper beginnt unter allmählicher Zersetzung bei 80° zu sintern. Ein scharfer Schmelzpunkt, (derselbe liegt um 100°), konnte wegen der äusserst hygroskopischen Eigenschaften nicht erhalten werden.

Analyse: Ber. Procente: C 40.44, H 6.74, N 7.86.
Gef. » » 40.63, » 6.43, » 7.15.

Die Verbindung ist nur in kalter, wässriger Lösung beständig; in derselben ist kein freies Hydrazin nachweisbar. Ebenso ist sie gegen verdünntes wässriges Alkali ziemlich beständig. Durch verdünnte Säuren wird sie sofort unter Hydrolyse in Hydrazinsalz und Glucose gespalten.

Aus der quantitativen Spaltung mit verdünnten Säuren ging bei zwei Versuchen hervor, dass das Glucosealdazin durch Condensation von einem Molekül Hydrazin mit zwei Molekülen Zucker entsteht. Nach der Spaltung wurde der Zucker als Phenylglucosazon abgeschieden und gewogen. Das Hydrazin wurde ebenso in Gestalt von Benzalazin bestimmt.

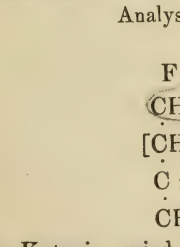
Arabinosealdazin.



Der Körper ist in seinen Eigenschaften dem vorher beschriebenen Glucosealdazin sehr ähnlich und wird wie jener erhalten.

Analyse: Ber. Proc: N 9.46.
Gef. » » 9.37.

Fructoseketazin.



Dieses Ketazin wird in ähnlicher Weise wie die beschriebenen Aldazine durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Fruchtzucker

[1]) Journ. prakt. Chem. 44, 164.

dargestellt. Es bildet ein nicht ganz so hygroskopisches, mikrokrystallines, gelbliches Pulver. Im übrigen sind die Eigenschaften ganz analog denen der Aldazine. Es spaltet unter denselben Bedingungen wie letztere unter Wasseraufnahme sich wieder in seine Componenten.

Analyse: Ber. Proc.: N 7.86.
Gef. » » 7.92.

Benzosazone der Aldosen und Ketosen.

Mit diesem Namen will ich die Condensationsproducte zwischen Benzhydraziden und Zuckern bezeichnen, welche durch Einwirkung verdünnter Natronlauge enstehen. Sie unterscheiden sich von den Phenylosazonen dadurch, dass in ihnen mit einem Molekül Zucker regelmässig vier Moleküle Säurehydrazid condensirt erscheinen.

Es ist nicht gelungen, ein Osazon mit weniger oder mehr Säurehydrazinresten zu erhalten. Zur Darstellung dieser Verbindungen geht man von den Benzhydrazonen aus, oder man condensirt unmittelbar den Zucker mit dem Säurehydrazid in verdünnter alkalischer Lösung.

Die Bildung der Benzosazone erfolgt nash der Gleichung:

$$C_6H_{12}O + 4\,C_6H_5CONHNH_2 = C_{34}H_{30}O_6N_8 + 4\,H_2O + 3\,H_2.$$

Zucker. Benzhydrazid. Benzosazon.

Durch den nascirenden Wasserstoff wird ein Teil des Benzhydrazids in Benzoesäure und Ammoniak gespalten.

Glucosebenzosazon.

$$\begin{array}{l} CH_2(OH) \\ \dot{C}H(OH) \\ \dot{C}:N.NH.CO\,C_6H_5 \\ \dot{C}:N.NH.CO\,C_6N_5 \\ \dot{C}:N.NH.CO\,C_6H_5 \\ CH:N.NH.CO\,C_6H_5. \end{array}$$

Darstellung: 1 g Traubenzucker wird mit 3.2 g Benzhydrazid in $^1/_2$ L Wasser gelöst, mit 20 Tropfen Natronlauge vom spec. Gew. 1.23 versetzt und $1^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbade digerirt. Die Lösung färbt sich sehr bald gelb und nimmt unter gleichmässiger geringer Gas- und reichlicher Ammoniak-Entwicklung schliesslich eine tief burgunderrote Färbung an, während gleichzeitig das Osazon in gelblich-braunen Krystallblättchen sich abzuscheiden beginnt. Der abgesaugte und mit Wasser ausgewaschene Körper zeigt den scharfen Schmelzpunkt von 256—257°.

Analyse: Ber. Procente: C 63.15, H 4.64, N 17.34.
Gef. » » 63.22, » 4.81, » 17.21.

Glucosebenzosazon krystallisirt in anisotropen Blättchen, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol leichter löslich sind. In verdünntem Alkali

löst sich die Verbindung leicht auf und wird durch Essigsäure wieder unverändert ausgefällt. Beim Auflösen in conc. Mineralsäuren werden 4 Mol. Benzhydrazid abgespalten. Die Menge Hydrazinsalz, welche dem entsprechend beim Kochen mit verd. Schwefelsäure aus der Verbindung abgespalten wird, wurde als Benzalazin bestimmt. 0.295 g Benzosazon gaben 0.32 g Benzalazin, berechnet 0.38 g.

Lässt man auf Lävulose Benzhydrazid in analoger Weise einwirken, so entsteht eine Substanz, welche mit dem Glucosebenzosazon in jeder Beziehung identisch ist.

Analyse: Ber. Proc.: N 17.34.
Gef. » » 17.40.

Durch Behandeln der fertigen Benzhydrazone der Zucker unter analoger Bedingung mit verdünnter Natronlauge lassen sich die entsprechenden Osazone ebenfalls bequem darstellen. Ich bemerke noch, dass ich bei dieser letzteren Gelegenheit den Schmelzpunkt des Arabinosebenzhydrazids stets bei 211—212° gefunden habe, während derselbe nach Subaschow[1]) bei 184° liegen soll; den Schmelzpunkt des Dextrosebenzhydrazids bei 195 — 196°, während derselbe nach Wolf[2]) zu 171—173° angegeben ist!

Kiel, im Juli 1896.

---

432. George Young: Substituirte Phenyloxytriazole.

(Eingegangen am 1. October.)

In einer Mittheilung »Ueber eine Gruppe von Phenyloxytriazolen«[3]) beschrieb neulich Hr. O. Widman unter anderem Diphenyloxytriazol, $\begin{matrix} C_6H_5 . N . N \\ \quad\quad | \quad\quad \diagdown \\ C_6H_5 . C : N \quad\quad \diagup \end{matrix} COH$, das er durch Schütteln einer alkalischen Lösung von Benzoylphenylsemicarbazid erhält.

Dasselbe Diphenyloxytriazol mit einigen seiner Derivate habe ich nun schon im letzten Jahre beschrieben[4]). Ich habe es durch Oxydation einer alkoholischen Lösung von Phenylsemicarbazid und Benzaldehyd erzeugt:

$$C_6H_5N_2H_2CONH_2 + C_6H_5CHO + O = (C_6H_5)_2C_2N_3OH + 2H_2O.$$

---

[1]) Zeitschr. Rübenzucker-Ind. 1896, 46, 270.
[2]) Diese Berichte 28, 160.
[3]) Diese Berichte 29, 1951.
[4]) Journ. Chem. Soc. 1895, 1063; diese Berichte 29, Ref. 85.

Die Reaction scheint in den zwei folgenden Phasen stattzufinden.

I. $C_6H_5 . NH . NH . CO . NH_2 + O$
$= C_6H_5 . N : N . CO . NH_2 + H_2O.$

II. $C_6H_5 . N : N . CO . NH_2 + C_6H_5CHO$
$= \begin{matrix} C_6H_5 . N . N \\ | \quad\quad \diagdown \\ C_6H_5 . C : N \quad\quad \diagup \end{matrix} COH + H_2O.$

Die von mir beschriebenen Eigenschaften des Diphenyloxytriazols, wie auch diejenigen des Acetylderivates stimmen gut mit den von Widman angegebenen. Die Schmelzpunkte sind ein wenig verschieden, den des Diphenyloxytriazols habe ich zu 288°, den des Acetylderivates zu 133° gefunden. Widman giebt 290° resp. 130 bis 131° an.

Seitdem habe ich die Reaction weiter geprüft und gefunden, dass auch andere aromatische Semicarbazide der allgemeinen Formel $R . NH . NH . CO . NH_2$, wie auch andere aromatische Aldehyde die Reaction eingehen. Unter anderm habe ich die Cinnamylaldehyde der Reaction unterworfen und bin zu einem Phenylvinylphenyloxytriazol gelangt von der Constitution $\begin{matrix} C_6H_5 . N . N \\ | \quad\quad \diagdown \\ C_6H_5 . CH : CH . C : N \quad\quad \diagup \end{matrix} COH,$ das dieselben Eigenschaften wie das von Widman beschriebene besitzt. Untersuchungen über das Verhalten der Fettaldehyde sind schon im Gange.

Ich muss hier nur bemerken, dass alle aromatisch subsituirten Phenyloxytriazole ohne Amidogruppe, die ich untersucht habe, entgegen den Angaben von Widman[1]) unlöslich in verdünnten Säuren sind; vielmehr sind sie löslich in warmer concentrirter Salzsäure, werden aber durch Zusatz von kaltem Wasser unverändert niedergeschlagen.

Weiteres über diese Untersuchung, die fortgesetzt wird, werde ich an einem andern Ort veröffentlichen.

Firth College, Sheffield. August 1896.

[1]) Diese Berichte 29, 1947.

433. J. M. Lovén: Zur Kenntniss des Phenäthylamins.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Obgleich gemäss der van 't Hoff'schen Theorie jeder Körper, der ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, optisch activ sein kann, darf man bekanntlich nicht umgekehrt aus dem Vorhandensein eines derartigen Kohlenstoffatomes im Molekül einer Verbindung auf eine optische Activität derselben schliessen. Im Gegentheil, bei jeder Reaction, wo aus einem symmetrischen Kohlenstoffatom ein asymmetrisches entsteht, müssen unter der Voraussetzung, dass keine andere Substanz mit asymmetrischem Kohlenstoffatom bei dem Vorgange betheiligt ist, stets die beiden Enantiomorphen in gleicher Menge entstehen, so dass das direct entstandene Product inactiv sein muss. Es gelingt aber manchmal dieses in die zwei optisch entgegengesetzten Isomeren zu spalten. Eine allgemeine Methode dafür giebt es bisher nur bei Säuren und Basen, indem man Salze der zu spaltenden Säure oder Base mit einer activen Base resp. Säure darstellt. Die Salze z. B. der Rechts- und der Linksform einer Säure mit derselben activen Base sind nicht mehr enantiomorph, so dass eine mehr oder weniger ausgeprägte Verschiedenheit in den physikalischen Eigenschaften zu erwarten ist.

Trotzdem ist es keineswegs immer gelungen, diese Spaltung durchzuführen.

Eine Base, die ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, demnach der Theorie gemäss in zwei entgegengesetzte Formen spaltbar sein soll, ist das Phenäthylamin,

$$C_6H_5 . CH(NH_2) . CH_3.$$

Diese Base ist nunmehr leicht zugänglich, da sie durch die Goldschmidt'sche Reduction des Acetophenonoxims dargestellt werden kann.

Ein Spaltungsversuch an der Base ist schon von Kraft[1]) gemacht worden. Dieser stellte das Tartrat der Base dar und liess etwa die Hälfte von dem Salz auskrystallisiren. Die ausgeschiedene Base wurde in das Chlorhydrat übergeführt; dasselbe wurde inactiv gefunden.

Dasselbe Resultat hatte der Versuch mit dem Bitartrat.

Das negative Resultat von Kraft kann noch nicht als ein Beweis für die Nichtspaltbarkeit des Phenäthylamins nach der angewandten Methode gelten. Obgleich man im allgemeinen der Ansicht ist, dass ein Körper, dessen Moleküle nur asymmetrische Kohlenstoffatome der einen Art enthalten, optisch activ sein soll, weiss man ja von vorn-

[1]) Diese Berichte 23, 2783.

herein gar nichts weder von der Grösse noch von der Richtung seiner Drehung. Letztere kann also sehr wohl auch den Werth Null haben oder auch einen so kleinen, dass er sich der Beobachtung entzieht.

Ferner ist zu beachten, dass die Grösse der Drehung eines activen Körpers von manchen Umständen abhängig ist, wie von dem Lösungsmittel, der Concentration, der Temperatur, der Wellenlänge des angewandten Lichtes u. s. w. Es sei nur an das Beispiel des Mannits erinnert, der in rein wässriger Lösung so schwach dreht, dass er für inactiv gehalten worden ist; durch Zusatz von verschiedenen Stoffen kann er verhältnissmässig stark sowohl rechts- wie linksdrehend werden.

Ich habe demnach trotz des Misserfolgs von Kraft einen Spaltungsversuch an dem Phenäthylamin unternommen. Die Base stellte ich nach der Goldschmidt'schen Methode dar und reinigte sie durch Rectification.

Aus der Base wurde nun durch Lösung in der theoretischen Menge Weinsäurelösung von bekanntem Gehalt das Bitartrat bereitet.

Aus der warmen, genügend concentrirten Lösung krystallisirten beim Erkalten zunächst feine, sehr voluminös gruppirte Nadeln, die abgesaugt wurden. Aus der Mutterlauge setzten sich beim Stehen kurze und dicke Krystalle von prismatischem Habitus ab, die sich indessen sehr langsam absetzten und in geringerer Menge entstanden. Beim Concentriren in der Wärme und nachherigem Erkalten wurden gewöhnlich nur die feinen Nadeln erhalten.

Die nadelförmigen Krystalle enthalten Krystallwasser, wogegen die grösseren Krystalle wasserfrei sind, im übrigen dieselbe Zusammensetzung wie die ersteren nach dem Entwässern haben.

Analyse der nadelförmigen Krystalle:

Ber. für $C_6H_5CHNH_2CH_3 . C_4H_6O_6 + 1^1/_2 H_2O$.
Procente: H_2O 9.96.
Gef. » » 10.13, 10.22 (bei 130° getrocknet).

Im entwässerten Salz:

Analyse: Ber. für $C_6H_5 . CH(NH_2) . CH_3 + C_4H_6O_6$.
Procente: N 5.17.
Gef. » » 5.22.

Analyse der prismatischen Krystalle:

Ber. für $C_6H_5 . CH(NH_2) . CH_3 + C_4H_6O_6$.
Procente: N 5.17.
Gef. » » 5.40.

Beide Salze haben sich somit als Bitartrate erwiesen. Da sie sich zunächst jedes für sich unverändert umkrystallisiren lassen, lag die Vermuthung nahe, dass hier die rechtsweinsauren Salze der Rechts- und der Linksbase beide vorlagen.

Es zeigte sich jedoch in der Folge, dass dies nicht der Fall war.

Aus etwa 7.5 g von den nadelförmigen Krystallen wurde nun mit Kalilauge die Base ausgeschieden und mit Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde grösstentheils in die 2 dcm lange Röhre des Polarisationsapparates gebracht und auf ihr Drehvermögen geprüft. Es wurde eine schwache Rechtsdrehung von etwa $^3/_4{}^0$ mit Natriumlicht erhalten.

Von den prismatischen Krystallen wurden 2.5 g ebenso zersetzt, die abgehobene ätherische Lösung in dieselbe Polarisationsröhre, die davon noch nicht gefüllt wurde, gebracht, die alkalische wässrige Lösung nochmals mit Aether ausgeschüttelt und die Aetherlösung zur vollständigen Füllung benutzt.

Es wurde hierbei eine Linksdrehung von ungefähr 8.5^0 beobachtet.

Die hier angeführten Zahlen für das Drehvermögen machen keine Ansprüche auf grosse Genauigkeit, und behalte ich mir weitere Mittheilungen über das Drehvermögen des activen Phenäthylamins vor.

Es ist indessen hiermit gezeigt, dass die Base sich vermittelst ihres Bitartrats spalten lässt.

Die nadelförmigen Krystalle stellen aber offenbar nicht rechtsweinsaure Rechtsbase dar, sondern bestehen aus einem mit einer geringen Menge Salz der rechtsdrehenden Base verunreinigten Bitartrat der inactiven Base.

Es zeigte sich auch in der Folge, dass aus einer anscheinend reinen Krystallmasse der wasserhaltigen Nadeln bei freiwilligem Abdunsten der Lösung eine gewisse Menge von den prismatischen wasserfreien Krystallen erhalten werden kann, doch werden sie meist mit erheblichen Mengen unveränderter wasserhaltiger Krystalle vermischt erhalten.

Voraussichtlich wird sich nach dem Vorgange von Marckwald[1]) durch Anwendung des sauren linksweinsauren Salzes die Rechtsform der Base isoliren lassen.

Universitätslaboratorium, Lund.

[1]) Diese Berichte 29, 43.

434. F. Kehrmann: Umwandlung des Phenosafranins und des Rosindulins in die zu Grunde liegenden Azoniumverbindungen.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingeg. am 3. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Die lange vergeblich[1]) erstrebte Ueberführung des Phenosafranins in Phenylphenazonium gelingt glatt nach folgendem Verfahren. Aposafranin-Chlorid oder Sulfat wird in wenig Wasser gelöst, mit so viel englischer Schwefelsäure versetzt, dass die Farbe der Flüssigkeit rein und intensiv grün erscheint, und die mit Wasser gekühlte Lösung rasch unter Umschwenken mit so viel wässriger Natriumnitritlösung versetzt, bis die grüne Farbe eben verschwunden ist und einem dunkeln Orangeroth Platz gemacht hat. Dann wird sofort mit dem dreifachen Volum starken Alkohols versetzt, wobei ein lebhaftes Aufschäumen durch Stickstoffentwicklung stattfindet, und die braungelb gewordene Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur mindestens 6 Stunden sich selbst überlassen. Die Umwandlung der Diazoverbindung in Phenazoniumsulfat ist alsdann beendet. Die Flüssigkeit wird nunmehr mit je 10 g Eisenchlorid auf 1 g Aposafranin in concentrirter wässriger Lösung und dann so lange mit 20procentiger Salzsäure versetzt, als sich der alsbald entstehende braungelbe krystallinische Niederschlag des Eisenchloriddoppelsalzes noch vermehrt. Dieses wird sofort abgesaugt, mit wenig kaltem Eisessig gewaschen, und das ungelöst bleibende Krystallpulver aus der gerade hinreichenden Menge siedenden Eisessigs umkrystallisirt, worauf während des Erkaltens hübsche rothbraune glänzende Prismen krystallisiren. Die Bestimmung des Eisens in diesem Doppelsalz wurde wie folgt ausgeführt. Die bei 110° getrocknete fein gepulverte Substanz wurde in wenig lauwarmem Wasser gelöst, durch tropfenweisen Zusatz von Ammoncarbonat das Eisen vollkommen als Hydroxyd gefällt, wobei die Azoniumverbindung als Carbonat in Lösung bleibt, und, um diese wiederzugewinnen, die Lösung in verdünnte Salzsäure hineinfiltrirt, wodurch man eine rothgelbe Lösung des Chlorids erhält, während das Eisenhydroxyd auf dem Filter mit Wasser ausgewaschen und dann durch Glühen in Oxyd verwandelt wird.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{13}N_2Cl + FeCl_3$.

Procente: Fe 12.30.

Gef. » » 12.27.

Versetzt man die Lösung des Doppelsalzes vorsichtig mit Ammoncarbonat, so gelingt es, alles Eisen zu fällen, ohne die Azoniumverbindung zu verändern. Ueberschüssiges Carbonat bewirkt dagegen

[1]) Vergl. R. Nietzki, diese Berichte 19, 3017; 21, 1590; 29, 1445.

langsam, freies Ammoniak aber fast momentan in der vom Eisen abfiltrirten klaren rothgelben Lösung eine intensiv fuchsinrothe Färbung, welche aber nicht etwa die Farbe des freien Azoniumhydrats ist, sondern von einer chemischen Einwirkung des Ammoniaks auf die orthochinoïde Verbindung herrührt, indem nämlich Aposafranin entsteht. Beim Ansäuern bleibt die Flüssigkeit fuchsinroth und wird nicht wieder gelb, was der Fall sein müsste, falls unveränderte Azoniumbase vorhanden wäre. Wendet man Natronlauge an, so entsteht Aposafranon, mit Dimethylamin dagegen das prächtig violette Dimethylaposafranin. Englische Schwefelsäure löst das Chlorid mit gelblich-blutrother Farbe, fast mit der gleichen Nuance, wie Acetylaposafraninchlorid. Aus der grossen Uebereinstimmung der physikalischen Eigenschaften der Phenazoniumsalze mit den Salzen des Acetylaposafranins geht unzweideutig hervor, dass beide Substanzen analoge Constitution besitzen, dass also den Salzen des Acetylaposafranins die Azoniumformel zukommt.

Genau in der beschriebenen Weise gelingt nun auch die Umwandlung des Rosindulins in Naphtophenazonium. Dessen Eisendoppelsalz, dessen Analyse ebenso ausgeführt wurde, krystallisirt aus Eisessig in metallgrün glänzenden derben Krystallen, welche das Licht an den Kanten mit dunkelrother Farbe durchlassen und in Wasser mit gelblich-rother Farbe löslich sind.

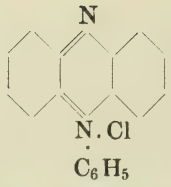
Analyse: Ber. für $C_{22}H_{15}N_2Cl + FeCl_3$.

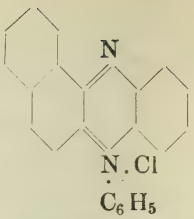
Procente: Fe 11.09.

Gef. » » 10.91.

Vorsichtiger Zusatz von Ammoncarbonat fällt das Eisen, während die organische Base ein gelbrothes lösliches Carbonat bildet. Wenig Ammoniak fällt die Azoniumbase als fleischfarbenen Niederschlag, welcher sich bei sofortigem Ansäuern mit gelbrother Farbe löst, bei längerer Berührung mit dem Fällungsmittel dagegen in Rosindulin verwandelt wird. Letzteres entsteht sehr rasch durch Zusatz von viel Ammoniak zur alkoholischen Lösung der Base, während Natronlauge Rosindon bildet und Dimethylamin langsam einwirkt unter Bildung von Dimethylrosindulin. Die Lösungen dieses Naphtophenazoniums zeigen fast dieselbe Nuance und die gleiche deutliche hellgelbe Fluorescenz, wie die Lösungen der Acetylrosindulinsalze. Auch die Lösungsfarbe in englischer Schwefelsäure ist bei beiden Substanzen das gleiche röthliche Violet. Es ist daher nicht möglich, länger daran zu zweifeln, dass die Salze des Acetylrosindulins Azoniumverbindungen sind.

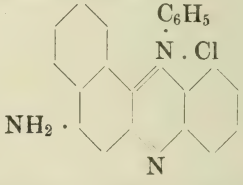
Dem Chlorid des Phenylphenazoniums aus Phenosafranin kommt die von Nietzki vorausgesagte Constitutionsformel I

I. 

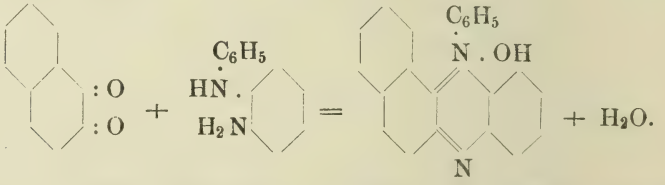
II. 

zu, während das Phenylnaphtophenazonium aus Rosindulinchlorid der Formel II entspricht.

Das Letztere ist nicht identisch, sondern isomer mit demjenigen Phenylnaphtophenazonium, welches aus β-Naphtochinon und Phenyl-*o*-phenylendiamin erhalten wird. Dieses zweite Phenylnaphtophenazonium erhält man nun leicht in Form seines Eisenchloriddoppelsalzes, wenn man das früher [1]) beschriebene, mit Rosindulinchlorid isomere blaue Chlorid der folgenden Formel



in der vorstehend beschriebenen Weise entazotirt. Daraus geht hervor, dass β-Naphtochinon mit Phenyl-*o*-phenylendiamin nach folgender Gleichung reagirt



Die von Hrn. W. Helwig nach dem mitgetheilten Verfahren ausgeführte Analyse des aus Alkohol in goldglänzenden Blättern krystallisirenden Eisenchloriddoppelsalzes gab die folgenden Resultate.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{15}N_2Cl + FeCl_3$.

Procente: Cl 28.14, Fe 11.10.

Gef. » » 28.11, » 11.33.

Die Salze dieses Phenyl-iso-naphtophenazoniums sind goldgelb gefärbt und fluoresciren nicht. Die Lösung in englischer Schwefelsäure ist schmutzig rothviolet und zeigt etwa die gleiche Nuance, wie diejenige des Acetyl-iso-rosindulins, an dessen Azonium-Natur ein Zweifel nicht möglich ist.

Vorsichtiger Zusatz von Ammoncarbonat fällt nur das Eisen und bildet lösliches gelbes Azoniumcarbonat, während Ammoniak nament-

[1]) Ann. d. Chem. 290, 275.

lich in alkoholischer Lösung langsam ein schönes Violetroth und Dimethylanilin ein prächtiges Blauviolet hervorruft. Beide Reactionen sind die Folge von Substitutionsvorgängen im chinoïden Molekül des Isonaphtophenazoniums, wobei der Benzolkern angegriffen wird.

Um Phenyl-iso-naphtophenazonium aus β-Naphtochinon und Phenyl-*o*-phenylendiamin zu erhalten, kann man folgendes Verfahren einschlagen.

1 Mol.-Gew. β-Naphtochinon wird in mit Eis gekühltem Alkohol suspendirt, und die concentrirte wässrige oder besser alkoholische Lösung von 1 Mol.-Gew. Phenyl-*o*-phenylendiaminchlorhydrat hinzugegeben. Nach 6 stündigem Stehen wird mit dem 5 fachen Volum Wasser vermischt, einige Tropfen Salzsäure hinzugefügt, aufgekocht, von dem sich zu harzartigen Massen zusammenballenden Nebenproduct abfiltrirt, und das klare goldgelbe Filtrat zunächst mit viel festem Eisenchlorid und darauf bis zur beendigten Fällung des Doppelsalzes mit concentrirter Salzsäure versetzt. Die anfangs flockige, aber nach einigem Stehen krystallinisch gewordene Fällung wird, nach dem Abfiltriren, aus Alkohol oder Eisessig in Musivgold-ähnlichen blättrigen Krystallen erhalten. Ihre Analyse ist S. 2318 angeführt.

Durch die soeben mitgetheilte kleine Untersuchung gelangt die Frage nach der Constitution der Safranine und Rosinduline zur definitiven Entscheidung. Die von Fischer und Hepp [1]), sowie von Jaubert [2]) vertheidigte *p*-Chinon-Formel der betr. Salze ist beseitigt, ganz unabhängig davon, dass sich bereits an Hand der bisher bekannten Thatsachen die *o*-chinoïde Azonium-Formel ergiebt, sobald man dieselben nicht willkürlich interpretirt, wie dieses Hr. Fischer namentlich in seiner letzten diesbezüglichen Mittheilung [3]) gethan hat. Ich muss mir jedoch die eingehende Kritik derselben, welche zwar sehr leicht ist, indessen ziemlich umfangreich werden muss, an dieser Stelle versagen und werde dieselbe anderswo bringen. Heute möchte ich nur einige Hauptpunkte kurz hervorheben.

1. Die Diazotirbarkeit des Aposafranins und Rosindulins in stark saurer Lösung ist bewiesen.

2. Dass nicht alle Azonium-Verbindungen gleich starke Basen sind, ist selbstverständlich, hat aber mit der Frage nach deren Constitution nicht gerade viel zu schaffen. Die Basicität der Azonium-Verbindungen ist bedingt durch den Gesammtcharakter des mit dem Azonium-Stickstoff verbundenen Complexes. Je negativer dieser Complex ist, desto grösser ist die Neigung zur Umlagerung in die *p*-Chinonform und Hand in Hand damit zur Anhydrid-Bildung. Dass Ros-

---

[1]) Diese Berichte 29, 361 und 1870.

[2]) Diese Berichte 28, 270, 508, 1578.

[3]) loc. cit.

indon und Aposafranon schwache Basen sind, beweist gar nichts gegen die Ansicht, dass deren Salze Azonium-Verbindungen sind.

Dass Acetylaposafranin ein Carbonat bildet, welches durch Wasser in geringem Maassstab hydrolysirt wird, ist ganz natürlich, da das analoge Acetyl-Rosindulin, welches etwas weniger basisch ist, zur Carbonat-Bildung unfähig ist, wie ich dieses längst gezeigt habe. Wenn eine Base bereits durch Ammoncarbonat aus ihrem Chlorid gefällt wird [1]), so ist es wohl nicht auffallend, wenn Natriumcarbonat dasselbe bewirkt.

3. Dass die Fällbarkeit durch Carbonate oder Ammoniak überhaupt nichts gegen die Azonium-Theorie beweisen kann, hat Otto Fischer kürzlich zugestanden, indem er mittheilt [2]), dass unzweifelhafte Azonium-Verbindungen durch Natriumcarbonat-Lösung gefällt werden. Dieser Umstand lässt sich daher logischerweise nicht gut für die *p*-Chinontheorie ausnutzen.

4. Die Thatsache, dass die sehr schwach basischen Azine, wie auch diejenigen schwach basischen Eurhodine, welche zur Carbonat-Bildung unfähig sind, durch Anlagerung des negativen Phenyls zu Basen werden, welche Carbonate liefern und deren Salze mit starken Säuren mit sehr wenigen Ausnahmen in Wasser ohne die geringste Dissociation löslich sind, erfährt nur durch die Azoniumtheorie eine befriedigende Erklärung. Der Umstand, dass einige Azoniumchloride durch Natriumcarbonat gefällt werden, ändert daran nicht das Geringste.

5. Phenosafraninchlorid, Aposafraninchlorid und Rosindulinchlorid geben durch Kochen mit Essigsäureanhydrid Acetylderivate; ein Verhalten, welches unter allen Umständen besser mit der Azoniumformel als mit der *p*-Chinonformel harmonirt. Die erstere Formel lässt ein solches Verhalten erwarten, da dieselbe freie Aminogruppen voraussetzt, während die *p*-Chinonformel dieses Verhalten etwas wunderbar erscheinen lässt, da man bisher nicht beobachtet hat, dass z. B. Anilinchlorhydrat unter solchen Umständen in Acetanilid übergeht. Als entscheidend soll trotzdem dieser Grund nicht gelten.

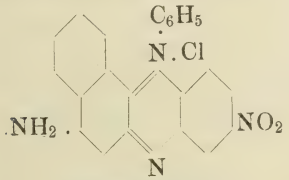
6. Die nur durch die Azoniumtheorie vorausgesehene weitgehende Analogie der nicht amidirten Azonium-Salze mit denjenigen Safranin- oder Rosindulin-Salzen, deren Aminogruppen durch Acetylirung maskirt sind, muss als entscheidender Beweis zu Gunsten der Azoniumformel gelten.

7. Die chinoïde Natur der nicht substituirten Azoniumverbindungen, welche ihrer Bildungsweise und ihrem Verhalten nach nur orthochinoïd und nicht parachinoïd sein können, wird durch ihr dem β-Naphtochinon entsprechendes Verhalten gegen Amine und Alkalien evident. Der ebenfalls chinoïde Charakter der Safranine u. s. w.

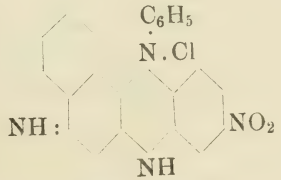
[1]) Ann. d. Chem. **290**, 266. [2]) Diese Berichte **29**, 1873.

kann daher nicht als Argument für die Parachinonformel verwerthet werden.

8. Die sogen. »Zwittertheorie« der Safranine[1]), welche allen Safranin- und Indulin-Salzen die Azoniumformel ertheilt, und die Existenz der Rosindone und Sauerstoff-freien Rosindulinbasen durch eine mit Wasserabspaltung verbundene molekulare Umlagerung erklärt, ist allein im Stande, sämmtlichen Thatsachen Rechnung zu tragen. Dass derartige molekulare Umlagerungen wirklich statthaben und in den Fällen, wo Wasserabspaltung unmöglich ist, die Existenz zweier isomerer constitutionell verschiedener Formen einer und derselben Verbindung zur Folge haben können, ist mir kürzlich gelungen, zum zweiten Male eclatant zu beweisen. Wie ich nämlich gefunden habe, liefert das Nitroisorosindulin zwei constitutionell verschiedene Salzreihen mit Säuren, deren Constitution z. B. durch die folgenden Formeln ausgedrückt wird:



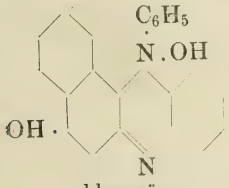
grünes Chlorid



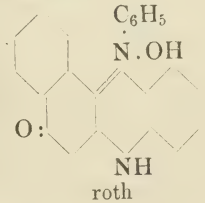
rothes Chlorid

Beide Chloride lassen sich nach Belieben in einander umwandeln, geben verschiedene Schwefelsäurereactionen und entsprechen durchaus den kürzlich beschriebenen beiden Formen des

Oxyisonaphtophenazoniumhydroxyds.



blaugrün



roth

Zum Schlusse mag betont werden, dass sich die vollständige Genauigkeit der Beobachtungen von Hrn. Nietzki[2]) über das Verhalten des Phenosafranins und Aposafranins zu Salpetrigsäure ergeben hat. Der genannte Forscher hat das Phenazonium bereits in Händen gehabt, ohne dass es ihm jedoch gelungen ist, den zur Isolirung des interessanten Körpers führenden Kunstgriff ausfindig zu machen. Es ist allerdings eine wichtige und auch bereits von Nietzki wiederholt

[1]) Ann. d. Chem. 290, 256.

[2]) Diese Berichte 21, 1590; 29, 1445. Die Richtigkeit dieser Beobachtungen ist von Fischer und Hepp angezweifelt worden.

hervorgehobene Thatsache, dass nur die grünen zweisäurigen Salze des Aposafranins und Rosindulins diazotirbar sind. Eine Erklärung hierfür liegt vielleicht darin, dass in den rothen Lösungen die Aminogruppen frei sind, während dieselben in den grünen Lösungen Säurereste additionell aufgenommen haben[1]).

Die Frage nach der Kuppelungsfähigkeit der gelben Diazolösungen muss ebenfalls noch als offen betrachtet werden. Jedenfalls eignet sich alkalische β-Naphtollösung nicht zur Ausführung dieses Versuches, da Alkalien diese Diazoverbindungen, welche gleichzeitig chinoïden Charakter besitzen, sofort tiefgreifend verändern.

Genf, Universitätslaboratorium. September 1896.

---

435. O. Hesse: Bemerkungen über Phenylcumalin.

(Eingegangen am 24. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Harries.)

Hr. Leben theilt in diesen Berichten 29, 1673, Einiges über Phenylcumalin mit, das mich zu den folgenden Bemerkungen veranlasst.

Unter Anderem wird von diesem Chemiker behauptet, dass zufolge meiner neuesten Mittheilung über Phenylcumalin[2]) mir abermals die Reindarstellung desselben nicht gelungen zu sein scheine, trotz der deutlich gegebenen Vorschrift von Ciamician und Silber. Dazu habe ich zu bemerken, dass ich gar nicht nöthig hatte, von Neuem das Phenylcumalin darzustellen, da das bereits dargestellte von vollkommenster Beschaffenheit war. Zwar war damals, als ich diesen Körper darstellte, die angeblich deutliche Vorschrift von Ciamician und Silber in der Literatur noch nicht anzutreffen; allein ohne diese Vorschrift war es für mich schon ein Leichtes, das Phenylcumalin absolut rein darzustellen, da es sich dabei nicht um die Abscheidung desselben aus einem undefinirbaren Gemisch handelte, wie es Ciamician und Silber[3]) erwähnen und mit welchem sich augenscheinlich auch Hr. Leben beschäftigte, sondern um die Abscheidung desselben aus einer vollkommen reinen Verbindung, nämlich aus schön krystallisirtem Dicotoïn, das von mir und zwar vor Ciamician und Silber als eine Verbindung von Phenylcumalin mit Cotoïn in molekularem Verhältniss erkannt wurde[4]).

---

[1]) Es muss als möglich gelten, dass beide Lösungen verschieden constituirte Salze enthalten, entsprechend den in der Gruppe des Iso-rosindulins aufgefundenen rothen und grünen Isomeren.

[2]) Diese Berichte 28, 2507.

[3]) Diese Berichte 28, 1556.

[4]) Ann. d. Chem. 282, 195.

Allein zwischen den Angaben von Ciamician und Silber und meinen Beobachtungen blieb eine Differenz im Schmelzpunkt des Phenylcumalins bestehen, wofür ich keine genügende Erklärung abgeben konnte. Leben, der unter der Aufsicht von Ciamician und Silber arbeitete, findet den Schmelzpunkt des Phenylcumalins abermals zu 68° und sucht nun meine Schmelzpunktsbeobachtung als unrichtig zu erklären, indem er dieselbe in die Reihe seiner Beobachtungen stellt, die er an Gemengen machte. Ich habe wohl nicht nöthig besonders hervorzuheben, dass ein solcher Vergleich naturgemäss zu einem falschen Urtheil führen musste. Immerhin möchte ich den bezüglichen Bemängelungen Leben's gegenüber doch anführen, dass mir bis jetzt die Darstellung von Phenylcumalin vom Schmp. 68° aus Dicotoïn noch nicht gelungen ist, indem alles so erhaltene vollkommen reine Phenylcumalin bei 61 — 62° schmolz und diesen Schmelzpunkt auch nicht änderte, wie oft dasselbe auch umkrystallisirt wurde. Ich bezweifle daher die Richtigkeit der Angabe von 68° seitens Ciamician und Silber's und kann mir die Bestätigung derselben durch Leben nur damit erklären, dass derselbe unter denselben Verhältnissen arbeitete wie Ciamician und Silber.

Uebrigens wäre dies nicht das erste Mal, dass Ciamician und Silber den Schmelzpunkt einer Substanz um einige Grade höher angegeben haben, als derselbe von Anderen gefunden wurde, aber auch nicht das letzte Mal, wie ich einer neulichen Mittheilung von Willstätter (diese Berichte 29, 947) entnehme. Dort sagt Willstätter im Anschluss an seine Schmelzpunktsangabe vom Tropinonoxim (111° bis 112°) wörtlich:

»Ciamician und Silber finden den Schmelzpunkt des Tropinonoxims bei 115—116°, wie sie ja auch für Adipinsäure den Schmp. 153° bis 153.5° (corr.) angeben, während ich letzteren zu verschiedenen Malen um 4° niedriger (in Uebereinstimmung mit anderen Autoren) gefunden habe«.

Ob nun die höheren Schmelzpunktsangaben von Ciamician und Silber durch einen Defect des angewandten Thermometers oder durch die Art der Bestimmung bedingt sind, vermag ich natürlich nicht zu sagen; auffallend bleibt aber, dass in dem citirten Falle fast dieselbe Differenz statt hat wie bei Phenylcumalin, und so glaube ich, dass meine Beobachtungen von 61°, bezw. von 61—62°, welche an absolut reinem Phenylcumalin gemacht wurden, auch den richtigen Schmelzpunkt desselben ergeben haben.

436. Edward Divers: Ueber das Verhalten der Benzsulfhydroxamsäure gegen Alkali.

(Eingegangen am 1. October.)

Vor Kurzem erschien in diesen Berichten eine Mittheilung von Oscar Piloty über eine Oxydation des Hydroxylamins durch Benzolsulfochlorid, in welcher das Product dieser Oxydation, die Benzsulfhydroxamsäure beschrieben wird[1]). Von besonderem Interesse ist, wie der Autor hervorhebt, die Zersetzung dieses Körpers durch Alkali in untersalpetrige Säure und Benzolsulfinsäure. »Dieser Vorgang verdient umsomehr Beachtung, als er sich recht glatt abspielt und bis zu 50 pCt. der theoretisch möglichen Menge an untersalpetrigsaurem Silber liefert. Es ist mithin zur Zeit die bei weitem beste Methode für die Darstellung der bisher so schwer zugänglichen untersalpetrigen Säure«.

In Bezug hierauf möchte ich an die Thatsache erinnern, dass T. Haga und ich schon im Jahre 1892 eine Mittheilung im Journal of the London Chemical Society veröffentlicht haben, in welcher wir die Oxyamidosulfonsäure (Sulfhydroxamsäure) und ihre Umwandlung in Hyponitrit beschrieben haben. Wie dort auseinandergesetzt ist, wurde die untersalpetrige Säure erzeugt, wesentlich, wie es jetzt Piloty beschreibt. Da die Ausbeute über 50 pCt. betrug, erklärten wir diese Methode als die beste, welche bis dahin existirte. Auch andere Chemiker haben versucht, meine frühere Methode, welche mich zur Entdeckung der untersalpetrigen Säure geführt hatte, zu verbessern, aber zugestandenermaassen ohne Erfolg. Erst Haga und ich haben eine bessere Methode gefunden, und von dieser ist Piloty's Verfahren lediglich eine Modification, deren Superiorität durch nichts erwiesen ist.

Bezüglich der Oxydation des Hydroxylamins möchte ich Hrn. Piloty noch auf eine werthvolle Abhandlung Thum's über Hyponitrite aufmerksam machen, welche der Universität Bern im Jahre 1893 vorgelegt wurde.

Kaiserliche Universität, Japan.

[1]) Diese Berichte 29, 1559.

437. Roland Scholl: Entgegnung an Hrn. Tscherniac.

(Eingegangen am 3. October.)

1. Zu meinem Erstaunen hat meine kürzlich erschienene Abhandlung »Zur Darstellung des Bromcyans sowie des Mono- und Dibromnitromethans«[1]) Hrn. Tscherniac zu einigen Bemerkungen[2]) veranlasst, worin er sich bestrebt darzuthun, dass die von mir angegebene Bereitungsweise der gebromten Nitromethane lediglich eine Abänderung seines alten Bromnitroverfahrens sei. Man wird in meiner Mittheilung vergeblich nach einer Wendung suchen, worin ich selbst mehr behauptet oder den Eindruck zu erwecken gesucht hätte, als der Entdecker einer neuen Methode gelten zu wollen. Hrn. Tscherniac's Bemerkungen entbehren daher jeder Grundlage.

Bei der Ausarbeitung des von mir angegebenen Bromcyan-Verfahrens habe ich allerdings nicht daran gedacht, ein Princip zur Anwendung zu bringen, welches dem von Tscherniac bei der Darstellung von Bromnitroderivaten aufgestellten an die Seite zu stellen ist. Aber ich gebe zu, dass eine Analogie besteht, und es ist mir auch ganz gleichgültig, ob die Mit- und Nachwelt meine Bereitungsweise als einen Ausfluss des Tscherniac'schen Bromnitroverfahrens betrachten wird.

2. Wenn Hr. Tscherniac mich annehmen lässt, dass er überhaupt kein Dibromnitromethan, sondern ein Gemisch von Mono- und Tribromnitromethan in Händen gehabt hätte, so schiebt er mir eine Behauptung unter, die ich garnicht aufgestellt habe. Ich habe lediglich die Vermuthung ausgesprochen, dass er kein reines Dibromnitromethan, sondern ein Gemisch mit Mono- und Tribromkörper von dem zufälligen Bromgehalt des Dibromkörpers vor sich gehabt habe. Ich denke, der Unterschied zwischen diesen zwei Ausdrucksweisen ist für jeden aufmerksamen Leser deutlich genug.

3. Ob die von mir empfohlene Bereitungsweise des Monobrom- und Dibrom-Nitromethans den älteren Angaben gegenüber einen Fortschritt bedeutet, überlasse ich dem Urtheile eines Jeden, der in die Lage kommt, die beiden Körper darstellen zu müssen.

Chem. Laboratorium der Techn. Hochschule Karlsruhe.

[1]) Diese Berichte 29, 1822. [2]) Diese Berichte 29, 2078.

438. W. A. Noyes: Ueber die Camphersäure.

[III. Abhandlung.][1])

(Eingegangen am 1. October.)

Nach der Formel von Tiemann[2]) für die Camphersäure würden dihydroaminocampholytische Säure und Aminolauronsäure je eine secundäre Carboxylgruppe haben. Sie sollten daher etwa dieselbe Esterificirungsgeschwindigkeit zeigen. Die Versuche haben aber ergeben, dass bei dreistündigem Kochen mit absolutem Alkohol und Schwefelsäure zehnmal soviel der dihydroaminocampholytischen Säure als von der Aminolauronsäure in den Ester übergeführt wird. Es scheint hierdurch bewiesen, dass das Carboxyl der dihydroaminocampholytischen Säure secundär, dasjenige der Aminolauronsäure tertiär ist. Ich habe schon früher[3]) den Beweis gegeben, dass das Hydroxyl der dihydrohydroxycampholytischen Säure tertiär ist, aber es scheint von Tiemann nicht berücksichtigt zu sein.

Aus dem Aethylester der Aminolauronsäure werden durch salpetrige Säure die Ester der Isolauronolsäure[4]) und der Hydroxylauronsäure gebildet. Die letztere ist eine träge Flüssigkeit, welche in Wasser ziemlich schwer löslich ist.

Analyse: Ber. für $C_8H_{14}(OH)COOH$

Procente: C 62.79, H 9.30.

Gef. » » 62.39, 62.69, » 9.51, 9.09.

Das Kupfersalz bildet ein hellgrünes, sehr schwer lösliches Pulver, welches, an der Luft getrocknet, ein Molekül Krystallwasser enthält.

Analyse: Ber. für $(C_9H_{15}O_3)_2Cu + H_2O$.

Procente: H_2O 4.25.

Gef. » » 4.16, 3.96.

Analyse: Ber. für $(C_9H_{15}O_3)_2Cu$.

Procente: Cu 15.88.

Gef. » » 16.00, 15.73.

Hydroxylauronsäure wird durch die Beckmann'sche[5]) Chromsäuremischung in der Kälte sehr leicht oxydirt unter Bildung von einem Keton und Abspaltung von Kohlendioxyd. Sie scheint daher eine β-Hydroxysäure zu sein und durch Oxydation in eine β-Ketonsäure, welche zersetzlich ist, übergeführt zu werden. Das Carboxyl ist auch secundär, wie aus dem Esterificirungsversuche mit dihydroaminocampholytischer Säure ersichtlich. Man kann eine einfache Erklärung dieser Thatsachen nicht ohne die Annahme geben, dass das

[1]) Diese Berichte 28, 547. [2]) Diese Berichte 28, 1087.

[3]) Diese Berichte 28, 548.

[4]) Die allocampholytische Säure von Walker, Journ. Chem. Soc. 67, 341. Diese Berichte 28, 549, 553.

[5]) Ann. d. Chem. 250, 325.

Hydroxyl in der Hydroxylauronsäure der Aminogruppe in der Aminolauronsäure und auch einer der Carboxylgruppen in der Camphersäure entspricht; auch das Hydroxyl der Säuren, welche dem Campholacton, Isacampholacton[1]) und der Camphansäure entsprechen, ist mit einem anderen Kohlenstoffatome gebunden als die Aminogruppe der Aminolauronsäure und das Carboxyl der Camphersäure. Diese Lactone sind ohne Frage γ-Lactone, aber nichtsdestoweniger ist die Camphersäure ein Derivat der Bernsteinsäure und nicht der Glutarsäure.

Dass die ciscampholytische Säure[2]) eine $\alpha\beta$-ungesättigte Säure ist, habe ich auch durch einen neuen, unbestreitbaren Beweis gezeigt. Diese Säure wird durch Amylalkohol und Natrium in dihydrociscampholytische Säure übergeführt. Aus dieser war die α-bromdihydrociscampholytische Säure nach der Methode von Baeyer[3]) und Aschan[4]) bereitet. Mit alkoholischer Kalilauge in der Kälte giebt diese die ciscampholytische Säure quantitativ zurück.

Wenn die Armstrong-Wallach'sche Formel für die Camphersäure die richtige ist, so wird ciscampholytische Säure eine Δ^1-Tetrahydroxylylsäure, $C_6H_7\begin{cases}CH_3 & (1)\\ CH_3 & (3)\\ CO_2H & (4)\end{cases}$, sein. Um diese Frage zu prüfen, wurde die Hexahydroxylylsäure aus der Xylylsäure durch Amylalkohol und Natrium bereitet, und diese in die α-Bromhexahydroxylylsäure übergeführt. Letztere giebt mit alkoholischer Kalilauge meistens flüssige Säuren und nur sehr wenig einer Säure, welche bei etwa 100° schmolz. Es wird hierdurch sehr unwahrscheinlich, dass jene Formel der Camphersäure die wahre ist.

Das Amid[5]) der dihydrociscampholytischen Säure wird durch unterbromigsaures Natrium in ein Amin, $C_8H_{15}NH_2$, übergeführt, welches bei 156.5° siedet und ein specifisches Gewicht $d_{20°}^{20°} = 0.8431$ besitzt. Durch salpetrige Säure wird dieses Amin unter Bildung eines Kohlenwasserstoffs, wahrscheinlich C_8H_{14}, und eines secundären Alkohols, $C_8H_{15}OH$, zersetzt. Dieser Alkohol wurde mit der Beckmann'schen Chromsäuremischung in ein Keton übergeführt und daraus das Oxim bereitet. Letzteres krystallisirt aus Alkohol in Nadeln oder Prismen, hat einen Geruch gleich dem des Campheroxims und schmilzt bei 112—113°.

Kipping[6]) giebt den Schmelzpunkt des Oxims des Dimethyl-(1.3)-cyclohexanons (2) zu 114—115° an. Zelinsky[7]) giebt aber

[1]) Diese Berichte 28, 553. Amer. Chem. Journ. 17, 432, 434.

[2]) Amer. Chem. Journ. 17, 423. [3]) Ann. d. Chem. 245, 175.

[4]) Ann. d. Chem. 271, 265.

[5]) Der experimentelle Theil dieser Versuche wurde durch E. B. Harris ausgeführt.

[6]) Journ. Chem. Soc. 67, 351. [7]) Diese Berichte 28, 781.

einen Schmelzpunkt von 104—105° an. Wir haben auch das Oxim auf andere Weise bereitet und einen Schmelzpunkt von 120—122° beobachtet. Möglicherweise war jedes dieser Oxime eine Mischung von Stereoisomeren. Es ist auch möglich, aber noch nicht bewiesen, dass das Keton aus der ciscampholytischen Säure ein Dimethyl-(1.3)-cyclohexanon-(2) ist. Die Bereitung der Δ^1-Tetrahydroxylylsäure aus benachbarter Xylylsäure, $C_6H_7\begin{cases}CH_3 & (1)\\ CO_2H & (2)\\ CH_3 & (3)\end{cases}$, wird den entscheidenden Beweis geben. Diesbezügliche Versuche sind schon im Gange, und ich bitte, dass dieses Kapitel einige Zeit lang mir überlassen werde.

Die Einzelheiten dieser Versuche und die ausführliche Discussion der Resultate werden im American Chemical Journal erscheinen.

Terre Haute, U. St. A., 19. August 1896.

Rose Polytechnic Institute.

---

439. Carl Goldschmidt: Ueber einige Derivate des Piperonals.

(Eingegangen am 12. October.)

Die Condensationsproducte des Piperonals mit Paraphenetidin und unsymmetrischem Methylphenylhydrazin habe ich bereitet, um ihre Wirkung auf den menschlichen Organismus zu prüfen.

Das Piperonalmethylphenylhydrazon entsteht, wenn molekulare Mengen von Piperonal und as. Methylphenylhydrazin im Oelbad auf 150° erhitzt werden; man giesst das Reactionsproduct in verdünnte Salzsäure und krystallisirt aus Alkohol um; weisse Nadeln vom Schmp. 85°, unlöslich in Wasser.

Der Körper ist nicht giftig, hat aber keine antineuralgischen Eigenschaften wie das Methylphenylhydrazon des Salicylaldehyds.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{14}N_2O_2$.

Procente: C 70.86, H 5.51, N 11.02.

Gef. » » 70.44, » 5.69, » 11.11.

In gleicher Weise wurde das Piperonalparaphenetidin bereitet; weisse, glänzende Blätter vom Schmp. 105°, unlöslich in Wasser, löslich in den organischen Solventien.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{15}NO_3$.

Procente: N 5.20.

Gef. » » 5.12.

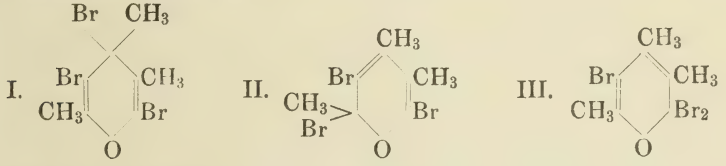
Der Körper besitzt geringe Giftigkeit und ist ein sehr langsam wirkendes Antipyreticum; er besitzt auch ganz schwach hypnotische Eigenschaften; jedenfalls zerfällt er im Organismus.

---

440. K. Auwers und F. Baum: Ueber die Constitution des Dibrompseudocumenolbromids und seiner Umwandlungsproducte.

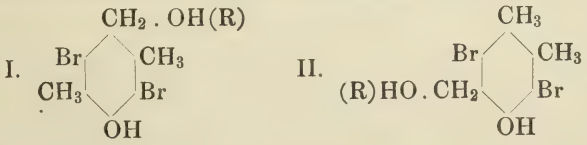
(Eingeg. am 6. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

In einer Reihe von Mittheilungen[1]) hat der Eine von uns über ein abnormes Tribromderivat des Pseudocumenols von der Formel $C_9H_9Br_3O$ berichtet, das durch eine grosse Zahl eigenthümlicher Umsetzungen ausgezeichnet ist. Im Verlauf dieser Untersuchungen schloss man sich der Ansicht von Zincke[2]) an, dass in jenem Körper ein Ketobromid vorliege, und es war nunmehr zu ermitteln, welche der drei möglichen Formeln



dem Körper zukomme.

Im engsten Zusammenhang damit stand die Frage nach der Constitution der Producte, welche durch Einwirkung von Wasser oder Alkoholen aus dem Tribromkörper entstehen. Bei diesen Reactionen wird ein Bromatom des Bromderivates gegen die Gruppen OH oder OR ausgetauscht, gleichzeitig aber erhält das entstehende Product im Gegensatz zur Ausgangssubstanz Phenolcharakter. Es war angenommen worden, dass hierbei Substanzen entstehen, welche die Hydroxyl- oder Alkoxyl-Gruppe in einer Seitenkette enthalten, und Zincke war zur gleichen Anschauung gekommen. Die Richtigkeit dieser Auffassung war jedoch noch näher zu beweisen; ausserdem musste eine Entscheidung zwischen den gleichberechtigten Formeln



getroffen werden.

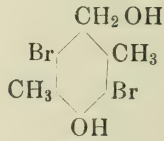
Für die Lösung dieser Fragen schien es am zweckmässigsten, den bei 166° schmelzenden, als Oxydibrompseudocumenol, $C_6Br_2(OH)(CH_3)_2.CH_2OH$, bezeichneten Körper einer genauen Untersuchung zu unterwerfen, die in der That zu dem gewünschten Ziele geführt hat. Um die zu besprechenden Körper für das leichtere Verständniss gleich richtig formuliren zu können, sei im Voraus bemerkt, dass sich

[1]) Diese Berichte 28, 2888, 2902, 2910; 29, 1095, 1110, 1120.

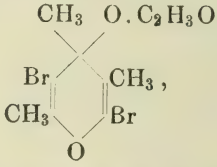
[2]) Diese Berichte 28, 3125.

die unter I gegebenen Formeln des Tribromderivates und des Oxyalkohols als richtig ergeben haben.

Der Oxykörper,



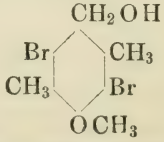
entsteht, wie bereits früher[1]) angegeben worden ist, am besten durch Einwirkung von Wasser auf eine siedende Acetonlösung des Dibrompseudocumenolbromids. Mit Essigsäureanhydrid liefert er das in Alkalien unlösliche Monoacetat,



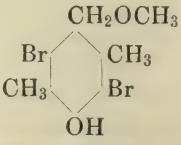
welches sich auch durch Umsetzung des Tribromderivates mit Natriumacetat bildet. Behandelt man den Oxykörper mit Phenylcyanat, so lagert sich, auch bei hoher Temperatur, nur ein Molekül dieser Substanz an. Bei beiden Reactionen tritt somit anscheinend nur eine Hydroxylgruppe in Wirksamkeit.

Indirect konnte indessen die Gegenwart von zwei Hydroxylen im Oxykörper durch die Bildung eines Aethers von der Formel $C_6Br_2OH(CH_3)_2CH_2 . O . CH_2C_6Br_2OH(CH_3)_2$, der alkalilöslich war und ein Diacetat lieferte, nachgewiesen werden.

Um zunächst die Anwesenheit von zwei Hydroxylgruppen im Oxydibrompseudocumenol oder Dibrom-*p*-xylo-*p*-oxybenzylalkohol noch schärfer nachzuweisen, haben wir diese Verbindung durch Digestion mit Jodmethyl und Alkali in einen Monomethyläther übergeführt, und diesen durch Phenylcyanat in ein Urethan verwandelt. Der Aether, eine feste Verbindung vom Schmp. 144°, ist isomer mit dem früher[2]) beschriebenen Methoxylkörper vom Schmp. 91—92°, der aus dem Tribromderivat und Methylalkohol entsteht. Während sich aber dieser in Alkalien löst, ist jener als Phenoläther und Alkohol in Alkalien unlöslich. Die Isomerie beider Verbindungen entspricht den Formeln:



Phenoläther (144°)

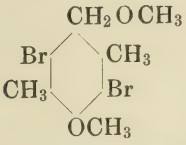


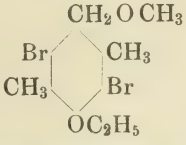
Alkoholäther (91—92°)

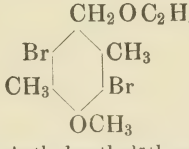
des Oxydibrompseudocumenols oder Dibrom-*p*-xylo-*p*-oxybenzylalkohols.

[1]) Diese Berichte 28, 2915. [2]) Diese Berichte 28, 2904.

Durch analoge Behandlung mit Jodmethyl und Alkali lässt sich der eben erwähnte Alkoholäther (91—92°) in einen bei 102° schmelzenden Dimethyläther überführen, der sich nicht mehr in Alkalien löst. Wendet man statt des Jodmethyls Jodäthyl an, so entsteht ein gemischter Aether, der bei 98° schmilzt und isomer ist mit einem bei 39° schmelzenden Product, das man durch Methylirung des alkalilöslichen Aethoxylkörpers[1]) (85—87°) gewinnt. Die Zusammensetzung und Isomerie dieser Verbindungen ist aus den folgenden Formeln ersichtlich:



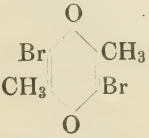




Dimethyläther (102°) Methyläthyläther (98°) Aethylmethyläther (39°)
des Oxydibrompseudocumenols oder Dibrom-*p*-xylo-*p*-oxybenzylalkohols.

Nachdem durch diese Versuche die Anwesenheit zweier Hydroxylgruppen mit verschiedenen Functionen im Oxykörper mit Sicherheit nachgewiesen worden war, galt es die gegenseitige Stellung dieser beiden Hydroxyle zu ermitteln. Dies gelang in einfachster Weise durch Oxydation des Oxyalkohols.

Oxydationsversuche mit Chromsäureanhydrid und Eisessig, sowie mit Ferricyankalium lieferten schwer zu reinigende Producte, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist. Bessere Resultate ergab die Oxydation mit verdünnter Salpetersäure. Unter bestimmten Bedingungen verwandelt diese Säure den Oxyalkohol in einen gelben Körper, der die charakteristischen Eigenschaften der Chinone zeigt und leicht als Dibrom-*p*-xylochinon oder Dibromphloron,

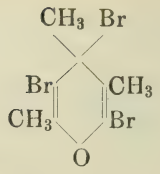


erkannt wurde. Ein zum Vergleich nach der Vorschrift von Carstanjen[2]) aus *p*-Xylochinon dargestelltes Präparat erwies sich in jeder Beziehung als identisch mit dem durch Oxydation gewonnenen Körper. Beide Präparate schmolzen constant bei 181°, während Carstanjen 184° angiebt.

Dasselbe gebromte Chinon entsteht auch, wenn man das Dibrompseudocumenolbromid mit Salpetersäure behandelt.

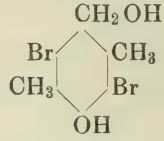
Aus diesem Verlauf der Oxydation ergiebt sich, dass die Formeln II und III für das Tribromderivat (vgl. S. 2329) nicht richtig sind, dass ihm vielmehr Formel I

[1]) Diese Berichte 28, 2905. [2]) Journ. prakt. Chem. [2] 23, 434.



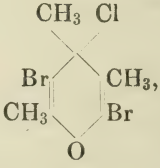
zukommt.

Auch an der Richtigkeit der an erster Stelle für das Oxydibrompseudocumenol aufgestellten Formel



würden wir nach diesem Oxydationsversuch nicht mehr gezweifelt haben, wenn wir nicht eine sehr überraschende Beobachtung gemacht hätten, die uns mit jener Formulirung kaum vereinbar erschien. Wir fanden nämlich, dass der Oxykörper schon bei der Digestion mit Methylalkohol auf dem Wasserbade allmählich methylirt wird und in den Methoxylkörper vom Schmp. 91—92° übergeht. Bei 100° im Rohr vollzieht sich diese Umwandlung sehr rasch und glatt. In ähnlicher Weise kann man den Oxykörper äthyliren.

Nach diesen Erfahrungen wurde versucht, die Methylirung des Oxykörpers nach Art der Esterificirung der Säuren durch Einleiten von Salzsäuregas in eine kalte methylalkoholische Lösung der Substanz zu bewirken. Es trat rasch Reaction ein, das entstandene Product war jedoch nicht der erwartete Methoxylkörper vom Schmp. 91—92°, sondern eine alkaliunlösliche Verbindung, die bei 110—111° schmolz. Die nähere Untersuchung ergab, dass in diesem Körper das schon früher[1]) beschriebene Dibrompseudocumenolchlorid,



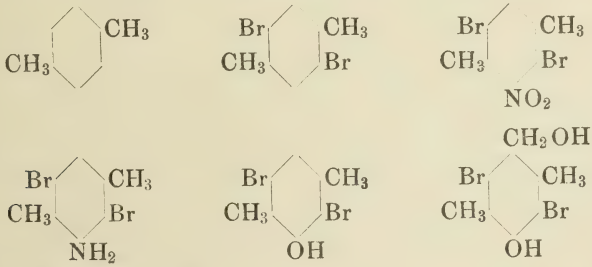
vorlag; denn es stimmte in seinen Eigenschaften mit einem auf anderem Wege gewonnenen Präparate vollkommen überein und liess sich durch Methylalkohol in der Kälte leicht in die bekannte Methoxylverbindung (91—92°) umwandeln.

Leitet man in die methylalkoholische Lösung des Oxyalkohols Bromwasserstoffgas, so bildet sich in analoger Weise das Tribromderivat.

[1]) Diese Berichte 29, 1118.

Diese Reactionen, in erster Linie die leichte Alkylirung des Oxykörpers, liessen Bedenken an der Richtigkeit der oben gegebenen Formel aufsteigen. Ein sicherer Beweis für die Constitution der eigenthümlichen Verbindung konnte nunmehr nur durch eine einwandsfreie Synthese derselben erbracht werden. Die Lösung dieser nicht ganz einfachen Aufgabe ist uns über Erwarten glatt auf folgendem Wege gelungen:

p-Xylol wurde in das bekannte sym. Dibrom-*p*-xylol umgewandelt. Führt man in diesen Körper eine Nitrogruppe ein, so kann bei dem symmetrischen Bau des bromirten Körpers nur ein Nitroderivat entstehen, welches gleichfalls bereits früher dargestellt worden ist. Diese Verbindung wurde darauf in das entsprechende Anilin, und dieses in das zugehörige Phenol übergeführt. In das so entstandene Dibromxylenol, in dem nur noch die Parastellung zum Hydroxyl nicht substituirt war, wurde endlich nach der von Lederer[1]) und Manasse[2]) für die Synthese von Phenolalkoholen angegebenen Methode mit Hülfe von Formaldehyd und Alkali die Gruppe CH_2OH eingeführt. Folgende Formeln veranschaulichen die Reihenfolge der Reactionen:



Das Endproduct, das in vorzüglicher Ausbeute aus dem Dibrom-*p*-xylenol entstand, stimmte in allen physikalischen und chemischen Eigenschaften mit dem Oxydibrompseudocumenol überein. So schmolz es bei 166°, krystallisirte aus Benzol in derben Nadeln, war löslich in Alkalien und wurde durch Methylalkohol und Salzsäure in das bei 110—111° schmelzende alkaliunlösliche Chlorid umgewandelt. Zur weiteren Identificirung wurde endlich dieses Chlorid durch Kochen mit Methylalkohol in den Methoxylkörper vom Schmp. 91—92° übergeführt.

Mit dieser Synthese ist die Constitution des Oxykörpers und zahlreicher zu ihm in naher Beziehung stehender Verbindungen vollkommen aufgeklärt. Gleichzeitig ist damit der Aufbau des Tribromderivates, das den Ausgangspunkt für die ganze Untersuchung gebildet hatte, aus einfachen Körpern gelungen, da sich, wie oben angegeben, der Oxykörper leicht in das Dibrompseudocumenolbromid verwandeln lässt.

[1]) Journ. prakt. Chem. [2] **50**, 223. [2]) Diese Berichte **27**, 2409.

Es ist somit die merkwürdige Thatsache zu verzeichnen, dass ein Körper, der seiner Constitution nach als substituirter Benzylalkohol aufzufassen ist, durch einfache Digestion mit Methylalkohol auf dem Wasserbade in seinen Methyläther übergeführt werden kann. Eine ähnliche leichte Aetherificirbarkeit eines Alkohols ist unseres Wissens noch nicht beobachtet worden.

Ueber die wechselseitige Umwandelbarkeit des Dibrom-*p*-xylo-*p*-oxybenzylalkohols, seiner Aether, und der Ketohalogenide von der Form des Tribromderivates haben wir noch Folgendes ermittelt:

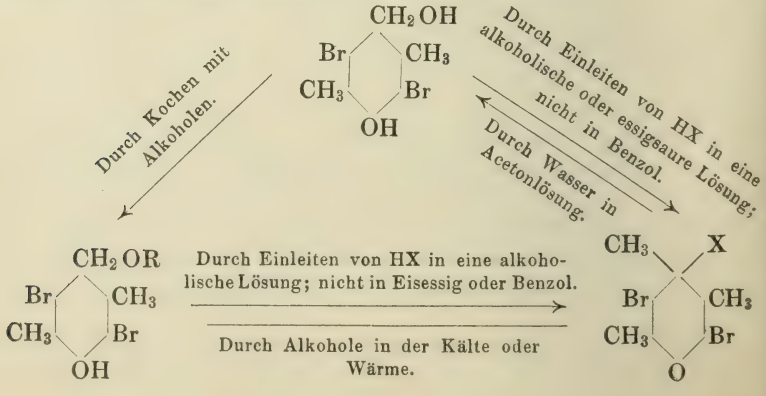
Der alkalilösliche Oxyalkohol wird in heisser, essigsaurer Lösung durch Einleiten von Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoff in das alkaliunlösliche Dibrompseudocumenolchlorid, -bromid, oder -jodid verwandelt. Dieselbe Reaction findet statt, wenn man die Halogenwasserstoffsäuren — mit Jodwasserstoff ist der Versuch noch nicht ausgeführt worden — in eine kalte methyl- oder äthyl-alkoholische Lösung des Oxyalkohols leitet. Der Oxykörper bleibt dagegen unverändert, wenn man ihn in Benzol auflöst und dann die Säuren einleitet.

In seine alkalilöslichen Alkoholäther wird der Oxykörper durch Kochen mit den betreffenden Alkoholen übergeführt. Die gleichen Aether entstehen aus den Ketohalogeniden durch Einwirkung von Alkoholen in der Kälte und in der Wärme.

Behandelt man die Aether in alkoholischer Lösung in der Kälte mit Halogenwasserstoffsäuren, so liefern sie die Ketohalogenide zurück. Löst man sie aber in Eisessig, so wirken jene Säuren — wenigstens nach den bisherigen Versuchen — nicht auf die Aether ein.

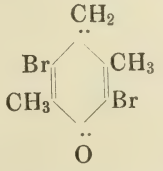
Der Dimethyläther des Oxyalkohols wird in Gegensatz zu den Monoäthern auch in alkoholischer Lösung durch Salzsäure nicht verändert.

Die besprochenen Beziehungen des Oxyalkohols, seiner Aether und der Ketohalogenide zu einander werden durch das folgende kleine Schema veranschaulicht, in dem X Chlor, Brom oder Jod, R ein Alkyl, in erster Linie Methyl oder Aethyl, bedeutet:

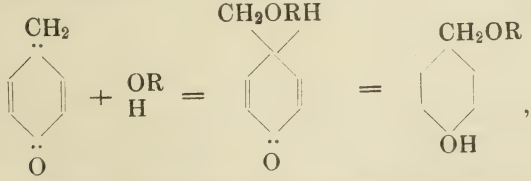


Ob bei der gleichzeitigen Einwirkung eines Alkohols und einer Halogenwasserstoffsäure auf den Oxyalkohol dessen Aether oder das entsprechende Ketohalogenid entsteht, hängt lediglich von der Concentration der Säure ab, und man kann willkürlich das eine Reactionsproduct in das andere verwandeln. Leitet man beispielsweise Salzsäure in eine methylalkoholische Lösung des Oxykörpers, so beginnt bei einer gewissen Concentration die Ausscheidung des Dibrompseudocumenolchlorids. Verdünnt man jetzt mit Methylalkohol, so wird das Chlorid mehr oder weniger vollständig in den Methyläther des Oxyalkohols umgewandelt. Leitet man in die verdünnte Lösung von neuem Salzsäure ein, so nimmt die Menge des Chlorids wieder zu und so fort.

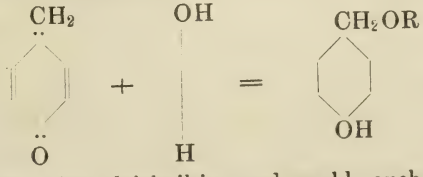
Diese Reactionen werden am ersten verständlich, wenn man, wie bei früher besprochenen Umsetzungen, das von Zincke angenommene Zwischenproduct



zur Erklärung heranzieht. Setzt man voraus, dass der Oxyalkohol befähigt ist, sehr leicht unter Abspaltung von einem Molekül Wasser in jene Verbindung überzugehen, so kann man annehmen, dass bereits die wasserentziehende Kraft des siedenden Methyl- oder Aethyl-Alkohols genügt, um diese Abspaltung zu bewirken. An die so entstandene ungesättigte Verbindung lagert sich dann ein Molekül des Alkohols an unter Bildung des betreffenden Aethers. Ob man dabei annimmt, dass die Anlagerung des Alkohols zunächst an der Gruppe $CH_2 : C$ erfolgt und dann ein Wasserstoffatom an das Ketonsauerstoffatom wandert, im Sinne der Formeln



oder ob man sich die Anlagerung direct dem Schema



entsprechend denkt, ist gleichgiltig und wohl auch kaum zu ent-

scheiden. In jedem Falle würde nach dieser Auffassung die leichte Alkylirbarkeit des Oxyalkohols auf seiner Neigung zur Wasserabspaltung und der Additionsfähigkeit des Zwischenproductes beruhen.

Wirken Alkohole und Halogenwasserstoffsäuren gleichzeitig auf den Oxyalkohol ein, so kommt es gleichfalls zunächst zur Wasserabspaltung. Ob sich dann an das Methylenderivat der Alkohol oder die Säure anlagert, oder in welchem Verhältniss beide Reactionen neben einander erfolgen, hängt, wie oben ausgeführt wurde, von der Concentration der alkoholischen Säure, d. h. von dem Mengenverhältniss der beiden concurrirenden Stoffe ab.

Analoge Vorgänge spielen sich bei der gleichzeitigen Einwirkung von Eisessig und Halogenwasserstoffsäuren ab.

Dass der Oxyalkohol bei der Behandlung mit diesen Säuren in benzolischer Lösung unverändert bleibt, mag darauf beruhen, dass das Benzol nicht wie concentrirte Alkohole und Eisessig wasserentziehend zu wirken vermag, oder aber darauf, dass Benzol die Halogenwasserstoffsäuren nicht in dem Maasse aufzunehmen vermag, wie die genannten Lösungsmittel, die wasserentziehende Kraft der Säuren daher nicht zur Geltung kommen kann.

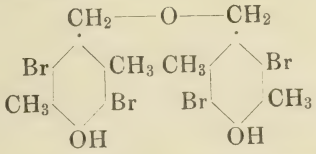
Bei der Umwandlung der Ketohalogenide in die Alkoholäther wird, wie schon früher angenommen wurde, zunächst Halogenwasserstoff abgespalten, und dann ein Molekül Alkohol addirt.

Bei der umgekehrten Reaction, der Ueberführung der Aether in die Ketonverbindungen wird vermuthlich zunächst Alkohol abgespalten, und dann ein Molekül Halogenwasserstoff addirt. Warum sich jedoch diese Umwandlung nur in alkoholischer, nicht in essigsaurer Lösung vollzieht, ist weniger verständlich.

Es ergiebt sich nunmehr die weitere Aufgabe, festzustellen, wodurch das geschilderte eigenthümliche Verhalten des Dibrom-*p*-xylo-*p*-oxybenzylalkohols bedingt wird. Zu diesem Zweck ist die Untersuchung einfacherer Derivate des *p*-Oxybenzylalkohols nöthig. Versuche in dieser Richtung sind bereits begonnen worden.

Am nächsten lag der Versuch, durch Reduction die beiden Bromatome des Oxykörpers durch Wasserstoff zu ersetzen und das Verhalten des so entstehenden zweifach methylirten *p*-Oxybenzylalkohols zu prüfen. Die bis jetzt angestellten Reductionsversuche sind jedoch nicht in erwünschter Weise verlaufen; als einziges fassbares Reactionsproduct haben wir in geringer Menge einen bei 183° schmelzenden Körper erhalten, dem nach einer Analyse die Formel $C_9H_{12}O$ zukommt. Darnach wäre die Substanz isomer oder polymer mit dem Pseudocumenol. Die Formel des Körpers bedarf jedoch noch der Bestätigung; vielleicht enthält die Verbindung ein Wasserstoffatom weniger und entspricht der Formel $(C_9H_{11}O)_2$. Diese Reductionsversuche werden fortgesetzt.

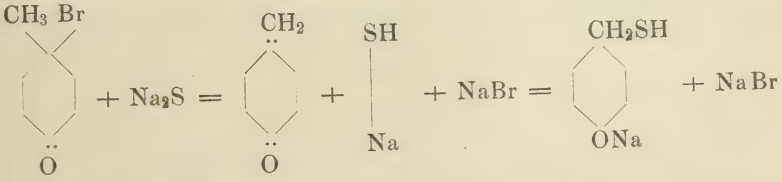
In einer früheren Mittheilung wurde ein Aether des Oxydibrompseudocumenols von der Formel

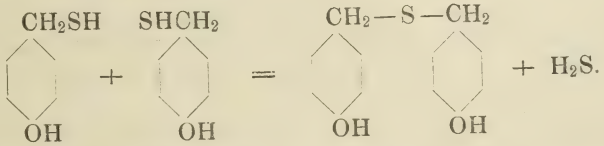


beschrieben, der durch Kochen des Oxykörpers mit Eisessig oder durch Einwirkung von Acetylchlorid entsteht. Es ist uns jetzt gelungen, eine Verbindung herzustellen, die statt des Aethersauerstoffatoms ein Schwefelatom enthält, also ein Derivat des Benzylsulfids ist. Der Körper bildet sich allmählich, wenn man Schwefelwasserstoff in eine warme Lösung des Dibrompseudocumenolbromids in Eisessig einleitet, äusserst rasch und nahezu quantitativ dagegen, wenn man das Tribromderivat mit wässrigem Schwefelalkali schüttelt:

$$2\,C_9H_9Br_3O + Na_2S = (C_9H_9Br_2O)_2S + 2\,NaBr.$$

Die Reaction verläuft wahrscheinlich in der Weise, dass ein Molekül Schwefelnatrium zunächst aus einem Molekül des Bromkörpers ein Molekül Bromwasserstoff abspaltet, dann sich Natriumhydrosulfid an das Methylenzwischenproduct anlagert, und endlich aus je zwei Molekülen dieses Mercaptans ein Molekül Schwefelwasserstoff austritt:

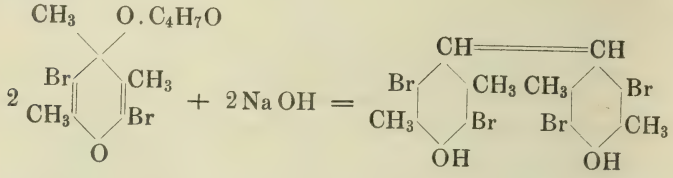




Die beiden Phenolhydroxyle in diesem Sulfid konnten durch Darstellung eines Dimethyläthers nachgewiesen werden. Anlagerung von Jodmethyl an das Schwefelatom gelang dagegen nicht, ebensowenig haben wir den Körper in ein Sulfon verwandeln können. Durch Salpetersäure wird er wie das Tribromderivat und das Oxydibrompseudocumenol zu Dibrom-*p*-xylochinon oxydirt.

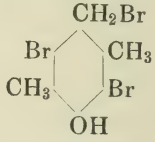
Als Analogon zu dem früher beschriebenen Acetat wurde das entsprechende Isobuttersäurederivat dargestellt, das sich in allen Stücken dem Acetat analog verhält, vor allem auch durch kaltes Alkali sehr leicht in das Tetramethyltetrabrom-*p*-dioxystilben

vom Schmp. 232° übergeführt wird, dessen Constitution nunmehr auch festgestellt ist:



$$+ 2\,C_4H_7NaO_2 + 2\,H_2O.$$

Endlich ist noch zu erwähnen, dass wir unter den Nebenproducten der Darstellung des Dibrompseudocumenolbromids dem von Hof[1]) zuerst aufgefundenen alkalilöslichen Isomeren des Tribromderivates $C_9H_9Br_3O$ wieder begegnet sind. Wir haben jetzt festgestellt, dass der Körper ein echtes Phenol ist, denn er liefert mit Leichtigkeit einen Benzoësäureester. Wichtiger ist, dass Salpetersäure ihn in das Dibrom-*p*-xylochinon umwandelt. Diesem Verhalten und der Zusammensetzung des Körpers trägt nur die Formel



Rechnung. Auffällig ist dabei die grosse Indifferenz des in der Seitenkette stehenden Bromatoms, das weder mit kochendem Alkali, noch mit feuchtem Silberoxyd oder siedendem Anilin in Reaction tritt.

Experimenteller Theil.

Aether des Dibrom-*p*-xylo-*p*-oxybenzylalkohols.

Phenoläther des als Oxydibrompseudocumenol oder als Dibrom-*p*-xylo-*p*-oxybenzylalkohol bezeichneten, bei 166° schmelzenden Körpers erhält man durch Digestion desselben mit Jodalkylen und Alkali. Zur Darstellung des Dibrom-*p*-xylo-*p*-methoxybenzylalkohols, $C_6Br_2(CH_3)_2O\,CH_3\,.\,CH_2OH$, wurde 1 Mol. des Oxyalkohols mit 1 Atom Natrium und etwas mehr als 1 Mol. Jodmethyl 2—3 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt. Aus dem Reactionsproduct wurde das überschüssige Jodmethyl und der Methylalkohol verjagt, der Rückstand mit verdünntem Alkali verrieben, das Ungelöste abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und mehrfach aus siedendem Ligroïn unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt.

Der so erhaltene Monomethyläther krystallisirt in feinen Nadeln, die meist blassrosa gefärbt sind und bei 144° schmelzen. Er ist unlöslich in Alkalien; von allen gebräuchlichen organischen Lösungs-

[1]) Diese Berichte 29, 1120.

mitteln wird er leicht aufgenommen, nur Ligroïn löst ihn etwas schwerer.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{12}Br_2O_2$.

Procente: Br 49.39.

Gef. » » 49.69.

Die Ausbeute war schlecht, da sich daneben das Stilbenderivat vom Schmp. 232° sowie andere, nicht näher untersuchte, alkalilösliche Producte bildeten.

Um in dem Aether das alkoholische Hydroxyl nachzuweisen, wurden äquimolekulare Mengen von Phenylcyanat und dem Aether in benzolischer Lösung 3 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt. Beim Erkalten schied sich das entstandene Urethan, $C_6Br_2(CH_3)_2OCH_3 . CH_2O . CO . NHC_6H_5$, in derben Nadeln aus; eine weitere Quantität konnte aus der Mutterlauge gewonnen werden.

Aus einem Gemisch von Benzol und wenig Ligroïn erhält man die Substanz in langen, derben, farblosen Säulen vom Schmp. 157—158°. In Benzol, Alkohol und Eisessig ist sie in der Wärme mässig löslich, in siedendem Ligroïn nur schwierig.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{17}Br_2NO_3$.

Procente: N 3.16.

Gef. » » 3.37.

Die früher als Methoxy- und Aethoxy-Dibrompseudocumenol bezeichneten Körper stellen die Alkoholäther des Dibrom-*p*-xylo-*p*-oxybenzylalkohols dar. In ihnen lässt sich das Phenolhydroxyl in gleicher Weise wie im freien Oxyalkohol alkyliren und man erhält auf diese Weise zweifache Aether des Oxykörpers.

Der Dibrom-*p*-xylo-*p*-methoxybenzylmethyläther, $C_6Br_2(CH_3)_2OCH_3 . CH_2OCH_3$, aus der Methoxylverbindung vom Schmelzpunkt 91—92°, Jodmethyl und Alkali, lässt sich am besten aus Methylalkohol umkrystallisiren. Dieser Dimethyläther bildet lange, dünne, seidenglänzende Nadeln, schmilzt bei 102—103° und ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln mehr oder weniger leicht löslich.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{14}Br_2O_2$.

Procente: Br 47.34.

Gef. » » 46.97.

Den Dibrom-*p*-xylo-*p*-äthoxybenzylmethyläther, $C_6Br_2(CH_3)_2OC_2H_5 . CH_2OCH_3$, aus der Methoxylverbindung, Jodäthyl und Alkali, kann man aus Ligroïn oder Methylalkohol umkrystallisiren; in den übrigen organischen Lösungsmitteln ist er sehr leicht löslich. Aus Ligroïn scheidet er sich in ziemlich derben, glänzenden, büschelförmig verwachsenen Nadeln aus, die bei 98° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{16}Br_2O_2$.

Procente: Br 45.45.

Gef. » » 44.84.

Isomer mit dieser Verbindung ist der Dibrom-*p*-xylo-*p*-methoxybenzyläthyläther, $C_6Br_2(CH_3)_2OCH_3 . CH_2OC_2H_5$, aus der Aethoxylverbindung vom Schmp. 85—87°, Jodmethyl und Alkali. Dieser Körper ist selbst in kaltem Ligroïn spielend leicht löslich; man kann ihn jedoch umkrystallisiren, wenn man seine methylalkoholische Lösung im Vacuum möglichst rasch verdunsten lässt. Die Verbindung scheidet sich dann in warzenförmigen Aggregaten sehr feiner Nädelchen aus und schmilzt bei 39—40°. Die geschmolzene Substanz erstarrt zu langen, haarfeinen Nadeln.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{16}Br_2O_2$.

Procente: Br 45.45.

Gef. » » 45.60.

Beziehungen zwischen dem Oxyalkohol, seinen Aethern und den Ketohalogeniden.

Kocht man den Oxyalkohol (166°) auf dem Wasserbade mit Methylalkohol oder Aethylalkohol, so wird er allmählich in den bei 91—92° schmelzenden Methyläther oder in den Aethyläther vom Schmp. 85—87° verwandelt. In einem Versuche war beispielsweise nach einstündiger Digestion etwa der vierte Theil des angewandten Oxyalkohols in den Oxymethyläther übergegangen. Nimmt man das Erhitzen im Rohr bei 100° vor, so ist die Aetherificirung in kurzer Zeit vollendet; man kann auf diesem Wege grosse Mengen Oxyalkohol quantitativ in die betreffenden Alkoholäther verwandeln.

Ob sich analog die Phenoläther in zweifache Aether, also z. B. $C_6Br_2(CH_3)_2OCH_3 . CH_2OH$ in $C_6Br_2(CH_3)_2OCH_3 . CH_2OCH_3$, überführen lassen, ist noch nicht untersucht, aber wenig wahrscheinlich.

Uebergiesst man den Oxyalkohol mit etwa der fünffachen Gewichtsmenge Methylalkohol und leitet trockenes Salzsäuregas unter Kühlung ein, so löst sich die Substanz allmählich auf. Schneller erfolgt die Lösung, wenn man das Gas ohne Kühlung eintreten lässt. Nach einiger Zeit beginnt die Abscheidung flimmernder Blättchen, deren Menge, wenn man zum Schluss mit Eis kühlt, so zunimmt, dass das Ganze zu einem Brei erstarrt. Dieses Product ist reines Dibrompseudocumenolchlorid, denn abgesaugt und auf Thon oder auf dem Wasserbade getrocknet, schmilzt es ohne weitere Reinigung bei 110°. Aus Ligroïn erhält man den Körper in derben, flachen Nadeln vom Schmp. 110—111°, die alle Eigenschaften des genannten Chlorids besitzen. Die Ausbeute ist sehr gut. Das filtrirte Product darf nicht mit Methylalkohol gewaschen werden, da es sich in ihm sofort unter Umwandlung in den Methoxylkörper (91—92°) auflöst.

Ersetzt man in dieser Reaction die Salzsäure durch Bromwasserstoff, so bildet sich in analoger Weise das Dibrompseudocumenolbromid.

An Stelle des Methylalkohols kann man auch Aethylalkohol anwenden.

In genau derselben Weise entstehen die verschiedenen Ketohalogenide, wenn man nicht von dem freien Oxyalkohol, sondern von einem seiner Alkoholäther, etwa dem Methoxylkörper (91—92°) oder dem Aethoxylkörper (85—87°), ausgeht und diese in alkoholischer Lösung mit Halogenwasserstoffsäuren behandelt.

Dagegen bleibt der Dimethyläther unter den gleichen Bedingungen unverändert.

Wie sich die Phenoläther des Oxyalkohols, z. B. der Methyläther vom Schmp. 144°, unter diesen Umständen verhalten, ist noch nicht untersucht worden.

Während sich der freie Dibrom-*p*-xylo-*p*-oxybenzylalkohol und seine Alkoholäther in alkoholischer Lösung gegen Halogenwasserstoffsäuren gleich verhalten, scheint ein Unterschied zu bestehen, wenn man diese Stoffe in Eisessig löst und dann die Mineralsäuren einwirken lässt. Leitet man in eine essigsaure Lösung des freien Oxyalkohols bei Wasserbadtemperatur Chlor- oder Bromwasserstoff ein, so scheidet sich beim Erkalten das Ketochlorid oder -bromid rein in schönen Krystallen aus. Bemerkt sei dabei, dass Eisessig allein den Oxyalkohol bei Wasserbadtemperatur nicht verändert. Behandelt man aber z. B. den Methoxylkörper (91—92°) in gleicher Weise in warmem Eisessig mit Salzsäuregas, so bleibt er unangegriffen.

Auch der freie Oxyalkohol wird jedoch nicht in jedem Lösungsmittel durch Halogenwasserstoffsäuren in die Ketohalogenide verwandelt. Löst man ihn z. B. in heissem Benzol, so kann man andauernd Chlor- oder Bromwasserstoff einleiten, ohne dass eine Reaction stattfindet. Aus den angeführten Thatsachen geht hervor, dass die gemeinsame Wirkung eines geeigneten Lösungsmittels und einer Halogenwasserstoffsäure nöthig ist, um die besprochenen Umwandlungen zu bewirken.

Oxydation des Dibrom-*p*-xylo-*p* oxybenzylalkohols.

Zur Oxydation des Oxyalkohols erwärmt man ihn mit dem zehnfachen Gewicht verdünnter Salpetersäure (1 Th. conc. Säure und 3 Th. Wasser) auf dem Wasserbade. Nach wenigen Augenblicken färbt sich die Substanz rothbraun, wird harzig und beginnt zu schäumen; gleichzeitig tritt intensiver Chinongeruch auf. Bei weiterem Erhitzen wird die Farbe des Productes allmählich heller und die Gasentwicklung geringer. Die Hauptreaction ist in etwa 20 Minuten vollendet, doch wurde meist weiter erhitzt, bis die Masse citronengelb und fast vollkommen fest geworden war. Dieses Product braucht man nach dem Filtriren nur noch mit etwas kaltem Alkohol zu ver-

reiben, um geringe Spuren von Harz zu entfernen; der Rückstand stellt alsdann das reine Oxydationsproduct dar.

Aus siedendem Alkohol oder Ligroïn krystallisirt der Körper in langen, hellgelben Nadeln, die meist baumförmig verwachsen sind. Das umkrystallisirte wie das rohe Product schmelzen bei 181°, wenn man mässig rasch erhitzt. Mit Wasserdampf ist der Körper schwer flüchtig. Die Eigenschaften der Verbindung liessen in ihr das von Carstanjen[1]) dargestellte Dibrom-*p*-xylochinon, $C_6(CH_3)_2Br_2O_2$, vermuthen, für welches der Entdecker den Schmelzpunkt 184° angiebt. Zum Vergleich wurde *p*-Xylochinon nach Carstanjen's Vorschrift mit Bromwasser geschüttelt. Das hierbei entstandene schwärzliche Pulver hinterliess nach dem Verreiben mit Alkohol gelbe Krystalle, die in Schmelzpunkt und allen übrigen Eigenschaften mit dem Product der Oxydation vollkommen übereinstimmten.

Analyse: Ber. für $C_8H_6Br_2O_2$.

Procente: Br 54.42.

Gef. » » 53.79.

Dasselbe bromirte Chinon entsteht, wenn man das Dibrompseudocumenolbromid in gleicher Weise mit Salpetersäure behandelt, sowie aus einer Anzahl seiner Umwandlungsproducte.

Reduction des Dibrom-*p*-xylo-*p*-oxybenzylalkohols.

Die Versuche zur Reduction des Oxyalkohols sind von uns bis jetzt in der Weise ausgeführt worden, dass in eine alkalische Lösung des Körpers bei gewöhnlicher Temperatur allmählich Natriumamalgam eingetragen wurde, bis in einer Probe durch Säuren ein halogenfreier Niederschlag entstand. Hierzu waren mehrere Tage erforderlich. Das durch Säuren niedergeschlagene Reactionsproduct stellte eine schwammige, weissliche Masse dar, die unter dem Mikroskop als Gemisch feiner Nädelchen und Oeltröpfchen erschien. Nach dem Trocknen auf Thon wurde die Substanz mit kaltem Benzol angerieben, und der ungelöste Rückstand schliesslich mehrfach aus siedendem Benzol umkrystallisirt.

Man erhielt auf diese Weise derbe, flache, glasglänzende Prismen und kurze Platten, die unter geringem vorhergehenden Erweichen constant bei 183—184° schmolzen. In Alkalien war der Körper leicht löslich. In concentrirter Schwefelsäure gelöst, gab er die charakteristische morgenrothe Färbung, mit der sich Oxyalkohole in Schwefelsäure zu lösen pflegen. Nach der Analyse enthält der Körper jedoch nur ein Sauerstoffatom, denn die gefundenen Zahlen stimmen am besten auf die Formel $C_9H_{12}O$.

Analyse: Ber. für $C_9H_{12}O$.

Procente: C 79.41, H 8.82.

Gef. » » 79.20, » 8.86.

[1]) Journ. prakt. Chem. [2] 23, 434.

Die Ausbeute an diesem Körper war sehr gering. Die Hauptmasse der Reductionsproducte bestand aus harzigen und öligen Substanzen, die noch nicht näher untersucht worden sind.

Synthese des Dibrom-*p*-xylo-*p*-oxybenzylalkohols.

Dibrom-(2.5)-*p*-xylol-(1.4), $C_6H_2Br_2(CH_3)_2$. Dieser Körper ist zuerst von Fittig, Ahrens und Mattheides[1]) durch Bromirung von *p*-Xylol gewonnen worden; seine Darstellungsweise wurde von Jannasch[2]) verbessert, der die Bromirung in Gegenwart von Jod ausführte. Gleichzeitig klärte Jannasch die Constitution des Körpers durch Umwandlung in das feste Durol auf.

Die Verbindung wurde nach der Vorschrift von Jannasch in guter Ausbeute gewonnen und zur Reinigung aus Ligroïn umkrystallisirt, oder besser im Vacuum destillirt. Unter 15 mm Druck ging der reine Körper constant bei 141° über, unter 21 mm Druck bei 149.5°. Der Schmelzpunkt des destillirten Präparates lag bei 75°. Jannasch giebt 75.5° an.

Dibrom-(2.5)-nitro-(3)-*p*-xylol-(1.4), $C_6HBr_2(CH_3)_2NO_2$. Auch diese Verbindung ist bereits von Fittig[3]) und seinen Mitarbeitern erhalten worden, und zwar durch Einwirkung warmer rauchender Salpetersäure auf das Dibromxylol. Zur Erzielung einer guten Ausbeute und eines von Dinitroderivat möglichst freien Productes empfiehlt sich nach unseren Erfahrungen folgendes Verfahren:

Portionen von 10 g Dibromxylol werden mit 25 ccm eines Gemisches von 3 Vol. rauchender Salpetersäure und 1 Vol. Eisessig im Becherglase auf dem bedeckten Wasserbad erwärmt. Sobald der Bromkörper geschmolzen ist und sich zwei Schichten gebildet haben, bringt man das Glas direct in den Wasserdampf und erhitzt unter fortgesetztem Rühren und Umschütteln, bis eine homogene Lösung entstanden ist. Sollte hierbei eine lebhafte Entwickelung von Stickoxyden erfolgen, so kühlt man das Gefäss zeitweilig durch kaltes Wasser. Beim Erkalten der Flüssigkeit krystallisirt die Nitroverbindung in schönen, derben Krystallen aus. Um die ganze Menge zu gewinnen, giesst man die salpetersaure Lösung in Wasser und reinigt den ausgeschiedenen Nitrokörper durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder durch Destillation im Vacuum. Der Körper ging unter 20 mm Druck bei 199° über und schmolz bei 106°, während Fittig und seine Schüler bei Präparaten, die durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol von Dinitroproducten getrennt werden mussten, die Schmelzpunkte 108° und 111—112° beobachtet haben.

Dibrom-(2.5)-dinitro-(3.6)-*p*-xylol-(1.4), $C_6Br_2(CH_3)_2(NO_2)_2$. Verdünnt man die rauchende Salpetersäure nicht mit Eisessig, so

[1]) Ann. d. Chem. **147**, 25, 26. [2]) Diese Berichte **10**, 1356.

[3]) Ann. d. Chem. **147**, 28.

bildet sich leicht, zumal wenn man zu stark erwärmt, das Dinitroderivat des symm. Dibrom-*p*-xylols. Diese Verbindung ist in Alkohol sehr schwer, in heissem Benzol mässig löslich, und kann aus diesem Lösungsmittel in weissen Nadeln vom Schmp. 255° erhalten werden.

Analyse: Ber. für $C_8H_6Br_2N_2O_4$.

Procente: N 7.91.

Gef. » » 7.81.

Dibrom-(2.5)-amido-(3)-*p*-xylol, (Dibrom-*p*-xylidin), $C_6HBr_2(CH_3)_2NH_2$. Zur Reduction wurden 30 g Nitrokörper allmählich in ein siedendes Gemisch von 21 g Eisenpulver und 120 ccm Eisessig eingetragen, und das Ganze 3—4 Stunden im Kochen erhalten. Da sich die entstandene Base aus dem Reactionsgemisch nur sehr langsam mit Wasserdampf abtreiben liess, ebenso das Ausäthern der Base nach Zusatz überschüssigen Alkalis wegen der grossen Mengen von Eisenhydroxyden Schwierigkeiten bot, so wurden durch Zusatz von Salzsäure die Eisensalze möglichst in Lösung gebracht, und darauf die Base der sauren Flüssigkeit mit Aether entzogen. Es ist dies möglich, weil die Verbindung so schwach basische Eigenschaften besitzt, dass sie mit verdünnter wässriger Salzsäure kein Salz bildet. Um die Base von Verunreinigungen zu befreien, wurde in die mit Kali zuvor getrocknete ätherische Lösung trocknes Salzsäuregas eingeleitet. Es schied sich das salzsaure Salz aus, das mit Aether gewaschen und darauf durch Kochen mit Wasser zerlegt wurde.

Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhielt man schliesslich die Base ganz rein in Form weisser Nädelchen vom Schmp. 91—92°. In den meisten organischen Lösungsmitteln löst sich die Base sehr leicht. Ihr salzsaures und schwefelsaures Salz kann man in schönen, langen, farblosen Nadeln erhalten, wenn man zu einer concentrirten alkoholischen Lösung der Base die betreffenden Säuren hinzufügt. Von den wässrigen Säuren wird die Base kaum verändert.

Analyse: Ber. für $C_8H_9Br_2N$.

Procente: N 5.01.

Gef. » » 5.33.

Dibrom-(2.5)-oxy-(3)-*p*-xylol-(1.4), (Dibrom-*p*-xylenol), $C_6HBr_2(CH_3)_2OH$. Die Ueberführung der Base in das entsprechende Phenol bot anfangs Schwierigkeiten, da sich erstens das Xylidin in der üblichen Weise nur sehr mangelhaft diazotiren liess, und zweitens die Diazoverbindung bei ihrer Zersetzung nur sehr wenig Phenol, ganz überwiegend dagegen eine indifferente Verbindung, vermuthlich Dibrom-*p*-xylol, lieferte. Aehnliche Beobachtungen sind bekanntlich mehrfach bei bromirten Basen gemacht worden. Schliesslich wurde jedoch das gewünschte Phenol in sehr befriedigender Ausbeute auf folgendem Wege gewonnen:

Die Base wird zunächst nach der Knoevenagel'schen[1]) Methode mit Amylnitrit diazotirt. Man löst z. B. 5 g Base in 40 ccm absolutem Alkohol, fügt 4 ccm concentrirte Schwefelsäure hinzu und kühlt mit Eiswasser. Es scheidet sich rasch ein Brei feiner Krystalle ab, zu dem man 1.5 ccm Amylnitrit hinzufügt. Man lässt nun unter häufigem Umrühren etwa $^1/_2$ Stunde unter Eiskühlung stehen, setzt dann ungefähr das halbe Volumen Aether hinzu, schüttelt nun und saugt nach einiger Zeit den Krystallbrei ab, den man auf dem Filter mit absolutem Alkohol nachwäscht. Bringt man jetzt Wasser auf das Filter, so geht die Krystallmasse bis auf ganz geringe Spuren klar in Lösung, ein Zeichen, dass vollkommene Diazotirung eingetreten war.

Zur Umwandlung der Diazoverbindung in das Phenol benutzt man am besten das Verfahren, welches Schmitt[2]) für die Ueberführung bromhaltiger Basen in Phenole empfohlen hat. Man lässt die klare Diazolösung langsam in ein Gemisch von 2 Th. Schwefelsäure und 1 Th. Wasser, das auf 110—120° erhitzt ist, einlaufen und kocht unter Rückfluss so lange, bis die langsam eintretende, dann stärker werdende Stickstoffentwicklung beendigt ist. Das Phenol scheidet sich dabei in Oeltröpfchen ab, die beim Erkalten krystallinisch erstarren. Harzige und alkaliunlösliche Producte werden nur in geringer Menge gebildet.

Löst man das Reactionsproduct in verdünntem Alkali und fällt das Phenol mit Kohlensäure oder verdünnten Mineralsäuren, so bekommt man ein weisses, krystallinisches Product, das nach dem Trocknen auf Thon für die weitere Verarbeitung genügend rein ist. Ganz rein erhält man das Phenol aus heissem Ligroïn. Es bildet feine Nädelchen, schmilzt bei 90 — 91° und ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

Analyse: Ber. für $C_8H_8Br_2O$.

Procente: Br 57.14.

Gef. » » 57.28.

Zur näheren Charakterisirung dieses Dibrom-*p*-xylenols wurde sein Benzoësäureester in der üblichen Weise dargestellt. Die Verbindung krystallisirt aus Ligroïn in kleinen, derben, weissen Nadeln vom Schmp. 133.5° und ist in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{12}Br_2O_2$.

Procente: Br 41.67.

Gef. » » 42.18.

Dibrom-(2.5)-*p*-xylo-(1.4)-*p*-oxy-(3)-benzylalkohol-(6), $C_6Br_2(CH_3)_2(OH).CH_2OH$. Die Condensation des Dibrom-*p*-xylenols mit Formaldehyd nach der Lederer-Manasse'schen Me-

[1]) Diese Berichte **23**, 2994.

[2]) Vergl. Heinichen, Ann. d. Chem. **253**, 280 ff.

thode verläuft sehr glatt, wenn man 1 g Phenol in 10 ccm etwa 1 procentiger Natronlauge auflöst, 2 ccm einer 40 procentigen Formaldehydlösung hinzufügt und das Gemisch ungefähr 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen lässt. Auf Zusatz von Säuren scheidet sich das Condensationsproduct als feste, weisse Masse aus, die bereits nach dem Trocknen auf Thon ohne weitere Reinigung bei etwa 160° schmilzt und nach einmaligem Umkrystallisiren aus Benzol den richtigen Schmelzpunkt 166° zeigt. Die Ausbeute scheint annähernd quantitativ zu sein.

Der Versuch wurde mehrfach mit dem gleichen Erfolge wiederholt; nur einmal gelang die Condensation nicht, da in diesem Falle die Natronlauge zu stark verdünnt worden war.

Der Vergleich dieses Productes mit dem Oxyalkohol, der aus Dibrompseudocumenolbromid und Wasser entsteht, ergab vollkommene Uebereinstimmung im Schmelzpunkt, der Krystallform und in den Löslichkeitsverhältnissen. Um die Identität noch sicherer festzustellen, wurde das aus Dibromxylenol und Formaldehyd gewonnene Präparat in der Kälte mit Methylalkohol und Salzsäuregas behandelt. Hierbei bildete sich glatt das bei 110—111° schmelzende Dibrompseudocumenolchlorid, und dieses konnte weiter ohne Schwierigkeit in die alkalilösliche Methoxylverbindung vom Schmp. 91—92° übergeführt werden. Die Identität der auf verschiedenen Wegen dargestellten Präparate ist damit sicher bewiesen.

Sulfid des Dibrom-*p*-xylo-*p*-oxybenzylmercaptans, $[C_6Br_2(CH_3)_2OH \cdot CH_2]_2S$.

Um eine gemässigte Reduction des Dibrompseudocumenolbromids zu bewirken, wurde in eine heisse Lösung dieses Körpers in Eisessig Schwefelwasserstoff eingeleitet. Es schieden sich langsam Krystalle aus, die jedoch weder Schwefel, noch das erwartete Reductionsproduct waren, sondern eine alkalilösliche, schwefelhaltige Verbindung darstellten. Bequemer und in weit besserer Ausbeute wird der Körper erhalten, wenn man das Tribromderivat mit einer wässrigen Lösung von Natriumsulfid in der Kälte durchschüttelt. In wenigen Augenblicken löst sich der Bromkörper fast vollständig auf, und aus dem Filtrat fällt Kohlensäure die neue Verbindung aus, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus siedendem Benzol rein ist.

Das Sulfid, welches das schwefelhaltige Analogon zu dem früher beschriebenen Aether des Dibrom-*p*-xylo-*p*-oxybenzylalkohols ist, krystallisirt in langen, farblosen Nadeln, die langsam erhitzt bei 243°, rasch bei 245° schmelzen. Von den organischen Lösungsmitteln wird die Verbindung schwer aufgenommen. In Alkohol und Eisessig ist sie beispielsweise nahezu unlöslich.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{18}Br_4O_2S$.

Procente: Br 51.78, S 5.18.

Gef. » » 51.84, » 4.92.

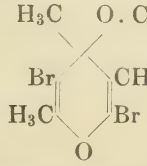
Durch Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure (1:3) wird das Sulfid zu dem S. 2342 beschriebenen Dibrom-*p*-xylochinon oxydirt.

Mit Jodmethyl kann das Sulfid stundenlang im Rohr auf 100° erhitzt werden, ohne Veränderung zu erleiden. Fügt man aber Methylalkohol und Alkali hinzu und erhitzt das Gemisch im Rohr auf 100° oder unter Rückfluss mit Quecksilberverschluss im Kolben auf dem Wasserbade, so wird der in Alkalien unlösliche Dimethyläther, $[C_6Br_2(CH_3)_2OCH_3CH_2]_2S$ gebildet.

Aus Ligroïn oder Eisessig krystallisirt die Verbindung in farblosen Nädelchen vom Schmp. 169°. In den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln ist sie leicht löslich.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{22}Br_4O_2S$.

Procente: Br 49.53, S 4.95.
Gef. » » 50.18, » 4.28.

Isobutyrat, 

.

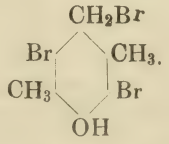
Löst man das Dibrompseudocumenolbromid in etwa der doppelten Gewichtsmenge Isobuttersäure und fügt zu der kochenden Flüssigkeit eine Lösung der äquivalenten Menge von isobuttersaurem Kalium in Isobuttersäure, so scheidet sich sofort ein feinkörniger Niederschlag von Bromkalium ab. Auf Zusatz von Wasser zu dem erkalteten Reactionsgemisch geht das Bromkalium in Lösung; dafür scheidet sich das Isobutyrat als zähe, weisse Masse aus, die durch Verreiben mit Wasser allmählich hart wird. Zur völligen Reinigung krystallisirt man die Verbindung mehrfach aus Ligroïn um.

Der Körper krystallisirt in kleinen Schüppchen, schmilzt bei 103° bis 105° und ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{16}Br_2O_3$.

Procente: Br 42.10.
Gef. » » 42.35.

Das Isobutyrat gleicht in allen Stücken sehr dem Acetat. Durch kaltes Alkali wird es noch leichter zersetzt als dieses. Dabei entstehen in ungefähr gleicher Menge das Stilbenderivat vom Schmelzpunkt 232°, sowie der damit isomere, alkaliunlösliche Körper, der gegen 230° schmilzt.

Dibrom-*p*-xylo-*p*-oxybenzylbromid, 

.

Es ist früher kurz mitgetheilt worden, dass sich unter den Nebenproducten von der Darstellung des Tribromderivates ein Körper be-

findet, der die gleiche Zusammensetzung besitzt, aber in Alkalien löslich ist. Wir haben diese Verbindung von neuem in kleiner Quantität isoliren können und festgestellt, dass sie bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure dasselbe Dibrom-*p*-xylochinon liefert, welches aus dem alkaliunlöslichen Tribromderivat und anderen Körpern entsteht.

Ferner wurde durch Darstellung eines Benzoësäureesters, die in der gewöhnlichen Weise erfolgte, nachgewiesen, dass die Verbindung ein echtes Phenol ist. Der Ester schmilzt bei 122°.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{13}Br_3O_2$.

Procente: Br 50.31.

Gef. » » 50.94.

Aus diesen Thatsachen ergiebt sich die oben angeführte Formel des Körpers. Ein Versuch, das in der Seitenkette stehende Bromatom mit feuchtem Silberoxyd in Reaction zu bringen, verlief ebenso erfolglos, wie frühere Versuche, dem Körper durch kochendes Alkali oder siedendes Anilin ein Bromatom zu entziehen.

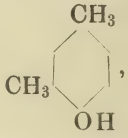
Heidelberg. Universitätslaboratorium.

---

441. K. Auwers und E. Ziegler: Ueber Ketobromide aus as. *m*-Xylenol.

(Eingegangen am 6. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Es ist früher [1]) mitgetheilt worden, dass durch energische Bromirung von as. *m*-Xylenol,

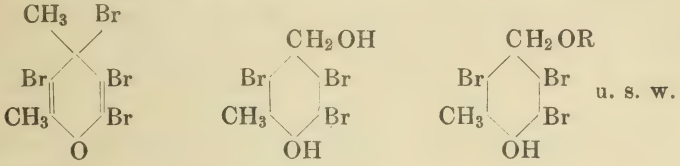


ein Tetrabrom- und ein Pentabrom-Derivat entstehen, die beide in Alkalien unlöslich sind. Das Studium dieser Verbindungen machte es wahrscheinlich, dass der vierfach bromirte Körper das vollkommene Analogon zu dem eingehend untersuchten Dibrompseudocumenolbromid sei, während die Frage nach der Constitution der höher bromirten Substanz noch offen blieb.

Nachdem es inzwischen gelungen ist, die Constitution des Dibrompseudocumenolbromids und einer grösseren Zahl seiner Umwandlungsproducte aufzuklären (vgl. die vorhergehende Mittheilung), haben wir die Untersuchung jener Xylenolderivate fortgesetzt und auf dem gleichen Wege, der bei dem Cumenolkörper zum Ziel geführt hat,

[1]) Diese Berichte 29, 1103, 1129.

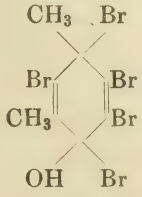
festgestellt, dass dem Tetrabromderivat und seinen Abkömmlingen in der That die bereits früher angenommenen Formeln:



zukommen.

Durch Darstellung einer grösseren Anzahl von Derivaten wurde ausserdem die Analogie dieses Tribromxylenolbromids mit der entsprechenden Pseudocumenolverbindung noch sicherer festgestellt als zuvor.

Dagegen ist es noch nicht gelungen, die für den höher bromirten Körper in erster Linie vorgeschlagene Formel



mit Sicherheit zu beweisen, da die geringe Ausbeute, in der dieser Körper bisher regelmässig erhalten wurde, eine genügende Untersuchung verhinderte.

Bei der Darstellung der beiden Bromverbindungen wurde im Wesentlichen das früher mitgetheilte Verfahren eingehalten. Es gelang nicht, die verlustreiche Trennung der beiden Körper durch fractionirte Krystallisation aus Ligroïn durch eine bessere Trennungsmethode zu ersetzen, und deshalb war wie zuvor die Ausbeute an völlig reinem Tetrabromderivat recht mässig, die an Pentaverbindung sehr gering.

Der Schmelzpunkt der reinsten Tetraverbindung wurde regelmässig bei 135—136° gefunden; das Pentabromid schmolz in reinstem Zustand bei 174—177°.

Reduction des Tribromxylenolbromids.

Aus dem Tetrabromderivat wird durch reducirende Mittel leicht ein Bromatom herausgenommen. Am besten löst man die Verbindung in der zehnfachen Menge Aether, fügt ein Stückchen granulirtes Zink zu und lässt etwas Bromwasserstoffsäure zutropfen. Nach einigen Stunden filtrirt man und lässt den Aether verdunsten. Den weissen Rückstand wäscht man mit Wasser, um ihn von Zinksalzen zu befreien, und krystallisirt ihn aus Eisessig um. Durch seinen Schmelzpunkt 178—179°, seine Löslichkeit in Alkalien, Krystallform u. s. w.

erweist sich der Körper als das von Jacobsen [1]) dargestellte Tribrom-*m*-xylenol. Die Reduction verläuft somit nach der Gleichung:

$$C_8H_6Br_4O + H_2 = C_8H_7Br_3O + HBr.$$

Tribrom-(2,3,6)-methyl-(5)-*p*-oxy-(4)-benzylalkohol-(1), $C_6Br_3CH_3(OH).CH_2OH$.

Die Ueberführung des Tetrabromderivats in den entsprechenden Oxyalkohol wurde genau wie beim Dibrompseudocumenolbromid ausgeführt. In eine Lösung von 2 g Bromkörper in 12 ccm Aceton, die unter Rückfluss zum Sieden erhitzt wurde, liess man 10 ccm Wasser sehr langsam eintropfen, wobei die ursprünglich gelbe Lösung farblos wurde, und sich ein feinkrystallinischer Niederschlag ausschied. Nach kurzem Kochen liess man erkalten, filtrirte das Reactionsproduct ab und krystallisirte es aus Benzol um. Die Menge des Rohproductes, das schon ziemlich rein war, betrug 98 pCt. der Theorie.

Der Oxyalkohol krystallisirt in glänzenden Nadeln vom Schmp. 174—176°. Er ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform, Essigester und Eisessig, schwer in kaltem Benzol und Ligroïn. Von heissem Wasser, das Soda, Ammoniak oder organische Basen enthält, wird der Körper leicht aufgenommen. In wässrigem Alkali ist er leicht löslich und wird auch nach längerem Kochen durch Säuren unverändert wieder gefällt.

Analyse: Ber. für $C_8H_7Br_3O_2$.

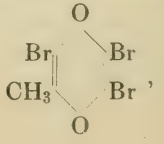
Procente: Br 64.00.

Gef. » » 63.74.

Oxydation des Oxyalkohols.

Erwärmt man den beschriebenen Oxyalkohol auf dem Wasserbade mit der zehnfachen Menge verdünnter Salpetersäure (1 Th. Säure und 3 Th. Wasser), so beginnt die Masse zu schäumen und ballt sich zu einem zähen, rothen Klumpen zusammen. Nach etwa einer Stunde giesst man die Flüssigkeit, die stark nach Chinon riecht, ab, wäscht den Rückstand mit Wasser und verreibt ihn mit Alkohol. Der hinterbleibende, gelbe, krystallinische Körper stellt das bereits reine Oxydationsproduct dar.

Aus heissem Alkohol scheidet sich die Substanz in schönen, citronengelben, stark glänzenden Krystallen von rhombischer Form ab, die bei 234—236° schmelzen. Diese Eigenschaften liessen erkennen, dass das erwartete Tribromtoluchinon,



[1]) Diese Berichte 11, 25.

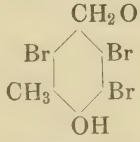
vorlag, für welches seine Entdecker, Canzoneri und Spica[1]) den Schmelzpunkt 235—236° angeben.

Zum directen Vergleich wurde der Körper durch Einwirkung von Brom auf Toluchinon dargestellt. Beide Präparate erwiesen sich in jeder Beziehung als identisch.

Umwandlung des Oxyalkohols in das Methoxylderivat (100°) und das Tribromxylenolbromid.

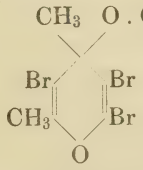
Wie in der vorhergehenden Abhandlung dargethan worden ist, zeichnet sich der entsprechende, aus Dibrompseudocumenolbromid gewonnene Oxyalkohol dadurch aus, dass er mit grösster Leichtigkeit einerseits in seine Alkoholäther, andererseits in die Ketohalogenide verwandelt werden kann. Die gleiche Reactionsfähigkeit kommt dem hier besprochenen Oxyalkohol zu.

Erhitzt man z. B. den Körper einige Zeit mit Methylalkohol im Rohr auf 100°, so wird er vollkommen in den früher[2]) beschriebenen Methyläther von der Formel



übergeführt. Wenn man weiter diesen Aether in Methylalkohol auflöst und unter Eiskühlung trocknen Bromwasserstoff einleitet, so erstarrt das Ganze rasch zu einem Brei von Krystallen, die nichts anderes sind, als das regenerirte Tribromxylenolbromid vom Schmp. 134.5—136°.

Tribromxylenolacetat,



Der Austausch des reactionsfähigen Bromatoms im Tribromxylenolbromid gegen den Essigsäurerest erfolgt annähernd quantitativ, wenn man den Bromkörper in Eisessiglösung eine Minute mit dem halben Gewicht wasserfreien Natriumacetats kocht. Das nach dem Erkalten durch Wasser gefällte Product ist bereits analysenrein.

Aus Eisessig und Ligroïn krystallisirt die Verbindung in flachen, weissen, glänzenden Nadeln, schmilzt bei 153—154° und ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich, in Wasser und Alkalien unlöslich.

---

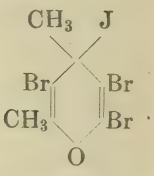
[1]) Gazz. Chim. 12, 470; diese Berichte 16, 793.

[2]) Diese Berichte 29, 1131.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_9Br_3O_3$.

Procente: Br 57.55.

Gef. » » 58.04.

Tribromxylenoljodid, 

Aus dem Acetat lässt sich ohne Schwierigkeit das dem Bromid entsprechende Jodid gewinnen. Man sättigt zu diesem Zweck eine warme essigsaure Lösung des Acetats mit Jodwasserstoffgas, lässt erkalten, filtrirt die ausgeschiedenen Krystalle, wäscht mit Eisessig und krystallisirt die Verbindung schliesslich aus Eisessig um.

Die Substanz bildet glänzende Nädelchen vom Schmp. 134.5° bis 135.5° und ist mit Ausnahme von Eisessig in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

Zur Bestimmung des Jodgehaltes wurde der Körper mit Methylalkohol gekocht, der entstandene Methyläther vom Schmp. 100° durch Wasser ausgefällt, und im Filtrat nach dem Ansäuern mit Salpetersäure die gebildete Jodwasserstoffsäure mit Silbernitrat bestimmt.

Analyse: Ber. für $C_8H_6Br_3JO$.

Procente: J 26.19.

Gef. » » 26.24.

Condensationsproduct des Tribromxylenolbromids mit Dimethylanilin.

Vermischt man verdünnte benzolische Lösungen von Tribromxylenolbromid und Dimethylanilin mit einander, so scheidet sich nach kurzer Zeit das Additionsproduct $C_6Br_3CH_3(OH).CH_2\dot{N}(CH_3)_2C_6H_5$ (Br) als gelblich-weisse Masse aus. Aus heissem Eisessig, der mit einigen Tropfen Bromwasserstoffsäure versetzt ist, krystallisirt der Körper in weissen Nadeln, die je nach der Schnelligkeit des Erhitzens zwischen 225—226° und 231—233° schmelzen. Er ist unlöslich in Chloroform, Essigester und Ligroïn, schwer in Aether und Benzol, etwas leichter in Eisessig.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{17}Br_4NO$.

Procente: N 2.50.

Gef. » » 2.41.

Zur Ueberführung des Bromids in die freie Base $C_6Br_3CH_3(OH).CH=N(CH_3)_2C_6H_5$ löst man es in stark verdünntem Alkali und fällt die Base durch Kohlensäure aus. Zur vollständigen Reinigung ist meist mehrfaches Umkrystallisiren aus heissem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle nöthig.

Die Verbindung schmilzt bei 121—122°, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in verdünntem Alkali und den üblichen organischen Lösungsmitteln.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{16}Br_3NO$.
Procente: N 2.93.
Gef. » » 3.04.

Wie das entsprechende Pseudocumenolderivat, addirt auch diese Verbindung sehr leicht ein Molekül Jodmethyl. Man kocht eine benzolische Lösung der Base mit Jodmethyl einige Stunden unter Rückfluss auf dem Wasserbade, bis die Abscheidung von Krystallen nicht mehr zunimmt. Das so gewonnene Jodmethylat, $C_8H_5Br_3O \cdot N(CH_3)_2C_6H_5 \cdot CH_3J$, schmilzt nach dem Waschen mit Benzol und Trocknen bei 154° und ist analysenrein. Die Substanz ist leicht löslich in Aceton, Eisessig und Aceton, schwer in den übrigen organischen Lösungsmitteln. Von kochendem Wasser wird sie zersetzt.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{19}Br_3JNO$.
Procente: N 2.26.
Gef. » » 2.38.

Durch kurzes Kochen mit verdünnter Lauge lässt sich in dem Jodmethylat das Jodatom durch Hydroxyl ersetzen, und es entsteht die Base $C_8H_5Br_3O \cdot N(CH_3)_2C_6H_5 \cdot CH_3OH$. Diese Verbindung scheidet sich beim Erkalten der alkalischen Lösung in feinen Blättchen aus, die sich durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser auf den constanten Schmelzpunkt 179° bringen lassen. In Benzol, Chloroform, Essigester, Ligroïn und kaltem Wasser ist der Körper sehr schwer löslich, leicht dagegen in Alkohol und Eisessig. Alkalien lösen ihn nur in der Wärme.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{20}Br_3NO_2$.
Procente: Br 47.05.
Gef. » » 46.11.

Condensationsproduct des Tribromxylenolbromids mit Chinolin.

Wie mit Dimethylanilin tritt das Tetrabromderivat auch mit Chinolin in benzolischer Lösung sofort zu einem Condensationsproduct zusammen, dem die Formel $C_6Br_3CH_3(OH) \cdot CH_2 \cdot \underset{Br}{\overset{\cdot}{N}}C_9H_7$ zukommt.

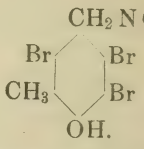
Der Körper ist nach dem Waschen mit Benzol rein, schmilzt scharf bei 232° und ist in den meisten organischen Lösungsmitteln schwer löslich oder unlöslich.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{13}Br_4NO$.
Procente: Br 56.43.
Gef. » » 56.35.

Im Gegensatz zu der analogen Verbindung, die früher aus Dibrompseudocumenolbromid und Chinolin gewonnen wurde, löst sich dieses

Product leicht in verdünntem Alkali auf und wird durch Säuren unverändert wieder ausgefällt. Versuche, den Körper durch Abspaltung von Chinolin und Bromwasserstoff in ein Stilbenderivat überzuführen, blieben erfolglos.

Piperidotribromxylenol,



Beim Vermischen benzolischer Lösungen von 1 Mol. Tetrabromderivat und 2 Mol. Piperidin scheidet sich sofort bromwasserstoffsaures Piperidin aus. Das Filtrat hinterlässt nach dem freiwilligen Verdunsten das Piperidinderivat, das durch mehrfaches Umkrystallisiren aus heissem Alkohol mit Thierkohle rein gewonnen wird. Man darf die benzolische Lösung nicht eindampfen, da sonst der Körper stark verharzt.

Die neue Verbindung krystallisirt in kleinen, glänzenden Plättchen, die bei langsamem Erhitzen bei 155°, bei raschem Erhitzen etwas höher schmelzen. In Aether, Benzol, Chloroform und Essigester ist die Substanz leicht löslich, weniger in Alkohol und Ligroïn.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{16}Br_3NO$.

Procente: N 3.17.

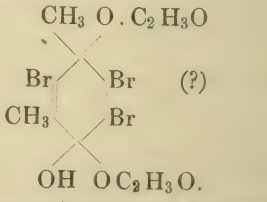
Gef. » » 3.39.

Das Piperidinderivat aus Dibrompseudocumenolbromid wird durch Erhitzen für sich auf dem Wasserbade oder durch Kochen mit Laugen leicht in das Stilbenderivat vom Schmp. 232° übergeführt. Der hier beschriebene Körper ist bei weitem beständiger; denn als seine Lösung in verdünnter Natronlauge eine Stunde unter Rückfluss gekocht worden war, fällte Kohlensäure nach dem Erkalten die unveränderte Substanz aus.

Reduction des Tribromxylenoldibromids.

Behandelt man das Pentabromderivat in genau derselben Weise wie die Tetrabromverbindung in ätherischer Lösung mit Zink und Bromwasserstoffsäure, so verliert sie zwei Bromatome und geht gleichfalls glatt in das bei 179° schmelzende Tribromxylenol über.

Diacetat,



Um die Anwesenheit zweier reactionsfähiger Bromatome im Pentabromderivat noch sicherer nachzuweisen, als es bereits früher durch die Darstellung der Dimethoxyl- und Diäthoxyl-Verbindung geschehen

war, wurde 1 g des Bromkörpers in Eisessig mit überschüssigem Natriumacetat einige Augenblicke erhitzt, das Reactionsproduct mit Wasser gefällt, und im Filtrat der entstandene Bromwasserstoff mit Salpetersäure und Silbernitrat bestimmt. Die Analyse ergab einen Gehalt von 29.48 pCt. reactionsfähigen Broms in dem Pentabromderivat, während die Theorie 30.82 verlangt. Die kleine Differenz ist durch einen Fehler der Analyse bedingt; das Resultat zeigt aber unzweifelhaft, dass thatsächlich zwei bewegliche Bromatome in der fraglichen Verbindung enthalten sind.

Das bei dieser Gelegenheit gewonnene Diacetat krystallisirt aus Eisessig in flachen, weissen Nadeln, schmilzt bei 172—173° und löst sich sehr leicht in Aether, Benzol, Chloroform, Essigester und Aceton, weniger leicht in Alkohol und Eisessig, noch schwieriger in Ligroïn.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{13}Br_3O_5$.

Procente: Br 50.31.

Gef. » » 50.80.

Durch Einleiten von Salzsäuregas in die heisse essigsaure Lösung wird das Acetat in ein Dichlorid verwandelt, das zwischen 140° und 150° schmilzt. Die geringe zur Verfügung stehende Substanzmenge gestattete jedoch nicht die Reindarstellung und Analyse dieser Verbindung.

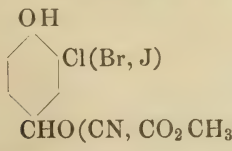
Heidelberg, Universitätslaboratorium.

---

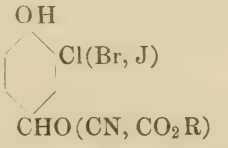
442. K. Auwers und J. Reis: Ueber einige neue Derivate des *p*-Oxybenzaldehyds, des *p*-Cyanphenols und der *p*-Oxybenzoësäure.

(Eingegangen am 6. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Für Untersuchungen über die Abhängigkeit des kryoskopischen Verhaltens der Phenole von ihrer Constitution, die demnächst an anderem Ort erscheinen werden, war es wünschenswerth, die Mono- und Dihalogenderivate des *p*-Oxybenzaldehyds, *p*-Cyanphenols und *p*-Oxybenzoësäuremethylesters von den Formeln



und



vergleichen zu können. Ein Theil dieser 18 Verbindungen war bereits bekannt, namentlich durch neuere Untersuchungen von Paal[1]);

[1]) Diese Berichte 28, 2407, 3234.

einige weitere haben wir neu dargestellt, so dass jetzt die Reihe der monobromirten, sowie aller dihalogenirten Substanzen von dem angegebenen Typus vollständig vorliegt. Die Versuche zur Gewinnung der Monochlor- und Monojod-Producte sind noch im Gang.

Kurze Notizen über Darstellung und Eigenschaften der neuen Körper sind im Folgendem zusammengestellt; ausführlichere Angaben werden in der Dissertation des Einen von uns veröffentlicht werden.

Das Ausgangsmaterial für die Gewinnung sämmtlicher Verbindungen bildete der *p*-Oxybenzaldehyd, welcher uns von den Farbwerken vorm. Meister, Lucius & Brüning in liberalster Weise zur Verfügung gestellt wurde. Wir sprechen der genannten Firma, sowie besonders Hrn. A. Laubenheimer, hierfür unseren wärmsten Dank aus.

Aus dem Aldehyd wurden nach den vortrefflichen Vorschriften von Paal das Monobrom- und Dibrom-Derivat, sowie das Dijodsubstitutionsproduct dargestellt. Die Eigenschaften dieser Verbindungen fanden wir ganz den Angaben Paal's entsprechend, nur lagen die Schmelzpunkte unserer Präparate von Dibrom- und Dijod-*p*-oxybenzaldehyd um je 1° höher als Paal beobachtete, nämlich bei 179—180° und 199—200°. Bemerkt sei dabei, dass sich für die meisten dieser halogenirten Oxyaldehyde Chloroform als ein besonders gutes Krystallisationsmittel erwiesen hat.

Neu dargestellt haben wir den

m-Dichlor-*p*-oxybenzaldehyd,

indem wir in eine Lösung von 1 Th. *p*-Oxybenzaldehyd in 5 Th. Eisessig, die auf dem Wasserbad erwärmt wurde, so lange trockenes Chlor einleiteten, bis ein dicker Brei feiner Nadeln entstanden war, und deren Menge nicht mehr zunahm. Die Krystalle stellten den bereits reinen Dichloraldehyd dar; aus der Mutterlauge konnte durch Zusatz von Wasser eine weitere Menge ausgefällt und durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol oder Chloroform gereinigt werden.

Farblose Nadeln vom Schmp. 156°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, schwerer in Benzol, Chloroform und Ligroïn.

Analyse: Ber. für $C_7H_4Cl_2O_2$.

Procente: Cl 37.17.

Gef. » » 37.26.

Vor längerer Zeit ist von Herzfeld[1]) ein Monochlor-*p*-oxybenzaldehyd beschrieben worden, der beim Ueberleiten von Chlorgas über trockenen *p*-Oxybenzaldehyd entstehen soll. Da der Schmelzpunkt dieses Productes, 148—149°, dem des Dichlor-*p*-oxybenzaldehyds sehr nahe

[1]) Diese Berichte 10, 2196.

liegt, und sich die von Herzfeld als Monobrom- und Monojod-*p*-oxybenzaldehyd aufgeführten Verbindungen durch die Untersuchungen von Paal als die entsprechenden Disubstitutionsproducte erwiesen haben, so wird voraussichtlich auch jener angebliche Monochloraldehyd mit unserem Dichloraldehyd identisch sein.

Um zu den gewünschten substituirten *p*-Cyanphenolen oder *p*-Oxybenzonitrilen zu gelangen, wurden die vier halogenirten Oxyaldehyde zunächst in ihre Oxime verwandelt. Man verfährt dabei nach den Vorschriften von Paal, nur ist es nicht nöthig, das Reactionsgemisch 1—2 Stunden auf dem Wasserbade zu erwärmen, da sich die Oximbildung nach dem Zusatz von salzsaurem Hydroxylamin zur heissen alkalischen Lösung der Aldehyde sofort vollzieht. Man kann daher schon nach wenigen Augenblicken, am besten mit verdünnter Essigsäure, ansäuern. Die Ausbeuten sind sehr gut.

Den Angaben über die Oxime des Monobrom- und Dibrom-*p*-oxybenzaldehyds haben wir nichts hinzuzufügen.

Das noch nicht dargestellte

m-Dijod-*p*-oxybenzaldoxim [1])

krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kurzen, farblosen Nadeln und schmilzt bei 192°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol und Chloroform, schwerer in Aether und Ligroïn.

Analyse: Ber. für $C_7H_5J_2NO_2$.

Procente: N 3.59.

Gef. » » 3.49.

m-Dichlor-*p*-oxybenzaldoxim.

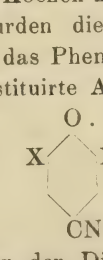
Kurze, weisse Nadeln aus verdünntem Alkohol, Benzol und Chloroform. Schmp. 185°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, mässig in Benzol und Chloroform, fast unlöslich in Ligroïn.

Analyse: Ber. für $C_7H_5Cl_2NO_2$.

Procente: N 6.79.

Gef. » » 6.89.

Durch zweistündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid — je 1.5 ccm auf je 1 g Oxim — wurden diese Oxime in Nitrile übergeführt. Gleichzeitig wurde dabei das Phenolhydroxyl acetylirt; die Reactionsproducte waren also substituirte Acetyl-*p*-oxybenzonitrile,



Bei der Verarbeitung der Dihalogenproducte schieden sich die acetylirten Nitrile nach dem Eingiessen der erkalteten Reactions-

[1]) Vgl. die in dem gleichen Heft (S. 2303—2304) enthaltenen Angaben von Paal und Mohr. D. Red.

flüssigkeit in viel Wasser sofort krystallinisch aus und konnten meist leicht durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Das einfach halogenirte Product, das *m*-Brom-acetyl-*p*-oxybenzonitril, verharzte jedoch hierbei stark. Daher liess man bei der Darstellung dieses Körpers das überschüssige Essigsäureanhydrid zum grössten Theil im Vacuum über Schwefelsäure und Aetzkalk verdunsten, saugte darauf die in grosser Menge abgeschiedenen, derben Krystalle ab, wusch mit Eisessig nach und krystallisirte die Verbindung schliesslich mehrfach aus Ligroïn um.

Der Körper krystallisirt in kleinen, farblosen Nadeln, schmilzt bei 100—101° und ist in den meisten organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich.

Analyse: Ber. für $C_9H_6BrNO_2$.

Procente: N 5.83.

Gef. » » 5.97.

m-Dichlor-acetyl-*p*-oxybenzonitril.

Kurze, weisse Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmp. 93°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Mitteln.

Analyse: Ber. für $C_9H_5Cl_2NO_2$.

Procente: N 6.09.

Gef. » » 6.22.

m-Dibrom-acetyl-*p*-oxybenzonitril.

Lange, farblose Nadeln aus verdünntem Alkohol oder verdünnter Essigsäure. Schmp. 150°. Ziemlich leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln.

Analyse: Ber. für $C_9H_5Br_2NO_2$.

Procente: N 4.39.

Gef. » » 4.47.

m-Dijod-acetyl-*p*-oxybenzonitril.

Da das in Wasser gegossene Reactionsproduct sich nicht umkrystallisiren liess, wurde es erschöpfend mit viel siedendem Ligroïn ausgezogen, und das beim Erkalten sich ausscheidende Nitril darauf aus Essigester umkrystallisirt. Man erhielt so schöne, farblose Nadeln vom Schmp. 198°. Der Körper ist schwer löslich in heissem Ligroïn, mässig in Essigester, leicht in den übrigen organischen Lösungsmitteln.

Analyse: Ber. für $C_9H_5J_2NO_2$.

Procente: N 3.39.

Gef. » » 3.33.

Zur Verseifung wurden die beschriebenen Acetylverbindungen mit überschüssiger 4procentiger alkoholischer Natriumlösung wenige Augenblicke gekocht, wobei sich unter Umständen das gebildete Natriumsalz als Krystallbrei ausschied. Nach starkem Verdünnen mit Wasser wurden alsdann durch Mineralsäuren die freien Nitrile,

die ausnahmslos in guter Ausbeute entstanden, ausgefällt und durch Umkrystallisiren gereinigt.

m-Brom-*p*-oxybenzonitril.

Lange, farblose Nadeln aus heissem Wasser. Schmp. 155°. Leicht löslich in organischen Mitteln.

Analyse: Ber. für C_7H_4BrNO.

Procente: N 7.07.

Gef. » » 6.91.

m-Dichlor-*p*-oxybenzonitril.

Kurze, farblose Nadeln aus heissem Wasser. Schmp. 146°. Schwer löslich in Ligroïn, leicht in den übrigen organischen Mitteln.

Analyse: Ber. für $C_7H_3Cl_2NO$.

Procente: N 7.45.

Gef. » » 7.42.

m-Dibrom-*p*-oxybenzonitril.

Kurze, weisse Nadeln aus stark verdünntem Alkohol. Schmp. 187°. Löst sich leicht in organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ligroïn.

Analyse: Ber. für $C_7H_3Br_2NO$.

Procente: N 5.05.

Gef. » » 5.26.

m-Dijod-*p*-oxybenzonitril.

Farblose Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmp. 205—206°. Löslichkeit wie bei der Dichlorverbindung.

Analyse: Ber. für $C_7H_3J_2NO$.

Procente: N 3.77.

Gef. » » 3.49.

Zur Ueberführung in die entsprechenden Säuren wurden die halogenirten Aldehyde nach den Angaben von Paal in verdünntem Alkali gelöst und bei Zimmertemperatur mit der berechneten Menge 1 procentiger Permanganatlösung oxydirt. Die Ausbeuten waren in allen Fällen sehr gut.

Die Säuren sind sämmtlich bereits bekannt; ihre Eigenschaften fanden wir im Einklang mit den früheren Beschreibungen.

Die Methylester wurden durch fünfstündige Digestion von 1 Th. der Säuren mit 5 Th. Methylalkohol und 1 Th. concentrirter Schwefelsäure gewonnen. Bekannt war der Ester der Dichlor-*p*-oxybenzoësäure, der von Zincke[1]) dargestellt worden ist. Wir erhielten den Körper aus Ligroïn in langen Nadeln und fanden den Schmelzpunkt in Uebereinstimmung mit Zincke bei 122°.

[1]) Ann. d. Chem. 263, 250.

m-Brom-*p*-oxybenzoësäuremethylester.

Dieser Ester schied sich nach dem Eingiessen der Reactionsflüssigkeit in viel Wasser theils in langsam erstarrenden Oeltropfen, theils in langen, grünlichen Nadeln aus. Unter 16 mm Druck destillirte er bei 163—166°. Vollkommen rein wurde er durch mehrfache Krystallisation aus Ligroïn erhalten.

Farblose Würfel aus Ligroïn. Schmp. 107°. Schwer löslich in Ligroïn, leicht in den anderen organischen Lösungsmitteln.

Analyse: Ber. für $C_8H_7BrO_3$.

Procente: Br 34.63.
Gef. » » 34.33.

m-Dibrom-*p*-oxybenzoësäuremethylester.

Aus dem Esterificirungsgemisch fiel der Ester beim Erkalten in schönen, farblosen Tafeln aus, die auf dem Wasserbade verwitterten.

Lange Nadeln aus verdünntem Alkohol oder Ligroïn. Schmp. 125°. Löslichkeit wie bei dem Monobromester.

Analyse: Ber. für $C_8H_6Br_2O_3$.

Procente: Br 51.61.
Gef. » » 51.70.

m-Dijod-*p*-oxybenzoësäuremethylester.

Hellbräunliche, lange Nadeln aus Alkohol. Der Körper ist im Allgemeinen etwas weniger löslich als die zuvor beschriebenen Ester. Schmp. 167°.

Analyse: Ber. für $C_8H_6J_2O_3$.

Procente: J 62.87.
Gef. » » 63.04.

Die folgende Tabelle giebt eine Uebersicht über die im Laufe dieser Arbeit dargestellten Verbindungen nebst den beobachteten Schmelzpunkten. Die Schmelzpunkte der neuen Verbindungen sind durch stärkeren Druck hervorgehoben.

	-*p*-oxy-benzaldehyd	-*p*-oxy-benzaldoxim	-acetyl--*p*-oxy-benzonitril	-*p*-oxy-benzonitril	-*p*-oxy-benzoësäure	-*p*-oxy-benzoës-methyle
m-Monobrom-	124°	135°	**100—101°**	**155°**	148°	**107°**
m-Dichlor-	**156°**	**185°**	**93°**	**146°**	255—256°	122°
m-Dibrom-	179—180°	194°	**150°**	**187°**	268°	**125°**
m-Dijod-	199—200°	**192°**	**198°**	**205—206°**	zers. sich bei hoher Temp.	**167°**

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

443. K. Auwers: Ueber die Constitution der Oxyazokörper.

(Eingegangen am 6. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Ueber die Constitution der Oxyazokörper bestehen noch Meinungsverschiedenheiten. Eine Reihe von Forschern hält an der ursprünglichen Ansicht fest, dass sämmtliche Oxyazoverbindungen, ihrem Namen entsprechend, Phenole von Azokörpern sind. Demgegenüber fasst sie H. Goldschmidt[1]) ohne Unterschied als Chinonhydrazone auf. In jüngster Zeit endlich hat Mc. Pherson[2]) auf Grund neuer Versuche die Meinung ausgesprochen, dass die Paraverbindungen Phenole, die Orthoderivate aber Hydrazone seien.

In Gemeinschaft mit Hrn. K. Orton, dem ich für seine ebenso eifrige, wie werthvolle Mitarbeit meinen besten Dank ausspreche, habe ich versucht, durch kryoskopische Untersuchung einer grösseren Zahl von Oxyazokörpern in Naphtalin einen Beitrag zur Lösung dieser Streitfrage zu liefern. Die Arbeit wird ausführlich an anderer Stelle veröffentlicht werden; hier möge nur kurz das Resultat mitgetheilt werden.

Zur Untersuchung kamen 20 Paraoxyazokörper und 12 Orthoderivate. Sämmtliche Paraverbindungen waren kryoskopisch mehr oder weniger abnorm. Zum Vergleich wurden einige unzweifelhafte Hydrazone in derselben Weise geprüft. Diese verhielten sich, wie zu erwarten war, kryoskopisch normal. Auf Grund der früher von mir[3]) aufgefundenen gesetzmässigen Beziehungen zwischen dem kryoskopischen Verhalten von Phenolen und ihrer Constitution ergiebt sich aus diesem Befund mit Sicherheit, dass die Paraoxyazokörper Hydroxylverbindungen sind.

Im Gegensatz dazu erwiesen sich alle untersuchten Orthooxyazokörper als kryoskopisch normal. Daraus darf mit grosser Wahrscheinlichkeit gefolgert werden, dass diese Substanzen keine Phenole, sondern Hydrazone von Orthochinonen sind.

Die kryoskopische Forschung führt also zu dem gleichen Ergebnisse wie Mc. Pherson's chemische Untersuchung. Bemerkt sei noch, dass ursprünglich auch Goldschmidt[4]) aus Versuchen über die Einwirkung von Phenylcyanat auf Oxyazokörper ähnliche Schlüsse gezogen hat.

Der mitgetheilte Constitutionsnachweis gilt, wie hervorgehoben werden möge, nur für die freien Oxyazoverbindungen. Salze und Aether der Orthoderivate können im Gegensatz zu den Stammsubstanzen der Phenolform angehören, was in einzelnen Fällen bereits

[1]) Diese Berichte **24**, 2300; **25**, 1324. [2]) Diese Berichte **28**, 2414.
[3]) Diese Berichte **28**, 2878; Zeitschr. f. physik. Chem. **18**, 595.
[4]) Diese Berichte **23**, 487.

mit Sicherheit bewiesen worden ist.[1]) Es bestehen somit bei den Orthooxyazokörpern ganz ähnliche Verhältnisse wie bei zahlreichen anderen desmotropen Verbindungen.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

---

444. F. Kehrmann und Eduard Bauer: Ueber die Einwirkung von Schwefelnatrium auf 1.4-Nitrochlorbenzol[2]).

(Eingegangen am 6. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Die nachstehend beschriebenen Versuche sind ausgeführt worden, um über die Natur einiger Substanzen ins Klare zu kommen, welche der Eine von uns gelegentlich einer bisher nicht veröffentlichten Arbeit über das Thiophenacetin beobachtet hat.

Die zur Darstellung von *p*-Nitrothiophenetol nöthige Lösung von *p*-Nitrothiophenolnatrium wurde in der Weise erhalten, dass ein Mol.-Gew. Nitrochlorbenzol portionsweise mit einer alkoholischen Lösung von $1^1/_2$ Mol.-Gew. Schwefelnatrium versetzt, und die dabei auftretende Erwärmung durch Kühlen mit kaltem Wasser gemässigt wurde.

Die dunkelrothbraune Flüssigkeit wurde dann mit soviel Wasser versetzt, dass ein erneuter Zusatz keine krystallinische Ausscheidung mehr hervorbrachte. Das gelbrothe, wässrig-alkoholische Filtrat enthielt das Natriumsalz des Nitrothiophenols und lieferte durch Erwärmen mit Bromäthyl am Rückflusskühler das entsprechende Phenetol, während Krystallisationsversuche des hellgelben krystallinischen Niederschlages bald ergaben, dass ein Gemisch verschiedener Körper vorlag, über deren Natur die folgenden Versuche Aufschluss gegeben haben.

A. Untersuchung des in Salzsäure löslichen Antheils.

Durch wiederholtes Auskochen mit verdünnter Salzsäure ging ein Theil mit hellgelber Farbe in Lösung. Ammoniak fällte daraus eine citronengelbe flockige Base, welche sich nach dem Trocknen und wiederholten Umkrystallisiren aus Benzol in centimeterlange, orangefarbene Prismen mit bläulichem Flächenschimmer verwandelte. Die qualitative Untersuchung derselben ergab die Abwesenheit von Chlor, dagegen die Anwesenheit von Schwefel und Stickstoff.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{10}N_2SO_2$.

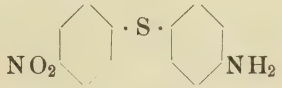
Procente:	C 58.59,		H 4.06,		N 11.38,		S 13.01.
Gef.	»	» 58.64, 58.69,	»	4.39, 4.36,	»	11.52, 11.44,	» 13.13.

[1]) Vgl. z. B. Jacobson und Piepenbrink, diese Berichte **27**, 2712.

[2]) Die Einwirkung von Schwefelkalium auf *p*-Nitrochlorbenzol ist von C. Willgerodt studirt worden. Derselbe entdeckte das *p*-Nitrothiopheno und das zugehörige Disulfid (diese Berichte **18**, 331).

Die Kohlenstoffbestimmung ergab richtige und unter einander übereinstimmende Zahlen nur dann, wenn die Substanz mit sehr viel feinpulverigem Kupferoxyd gemischt im Sauerstoff verbrannt wurde. Zum Zurückhalten des Schwefels diente eine 10 cm lange Schicht gekörntes Bleichromat. — Da sich die Schwefelbestimmung nach Carius als undurchführbar erwies (nach dem Erhitzen auf fast 300° fiel dieselbe noch bedeutend zu niedrig aus), wurde die Substanz, ca. 0.3 g, mit der 10fachen Menge Kaliumchlorat und reiner concentrirter Salpetersäure ca. 24 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, darauf zur Trockne verdampft und der Rückstand zur Zerstörung der Salpetersäure wiederholt mit concentrirter Salzsäure eingedampft. In der wässrigen Lösung des Rückstandes wurde alsdann der Schwefel als schwefelsaures Baryum bestimmt. Das Erhitzen des Wasserbades geschah mittels einer Spiritusflamme.

Wie aus den folgenden Versuchen in Uebereinstimmung mit dem Resultat der Analyse hervorgeht, lag ein Nitroaminophenylsulfid nachstehender Constitution vor:



Dasselbe krystallisirt besonders hübsch aus Benzol in der beschriebenen Form vom Schmp. 143°, ist unlöslich in Wasser, leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Mässig concentrirte Mineralsäuren lösen es bei Siedehitze leicht zu fast farblosen Flüssigkeiten, aus welchen während des Erkaltens die entsprechenden Salze in fast weissen Krystallen anschiessen. Das Chlorhydrat bildet glänzende weisse Nadeln, welche durch Wasser in Säure und Base zerlegt werden. Die Analyse des über Aetzkalk getrockneten Salzes ergab:

Analyse: Ber. für $(C_{12}H_{10}N_2SO_2)HCl$.
Procente: C 12.56, Base 87.08.
Gef. » » 12.68, » 86.38.

Kurzes Erwärmen mit Essigsäurehydrid verwandelt die Base in ein aus Alkohol in farblosen, stark glänzenden Nadeln krystallisirendes Acetylderivat vom Schmp. 193°, welches zur Analyse bei 110° getrocknet wurde.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}N_2SO_3$.
Procente: C 58.33, H 4.17.
Gef. » » 58.00, 58,10, » 4.35, 4.27.

Durch Behandeln mit Zinnchlorür und Salzsäure in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade wurde die gelbe Base ganz glatt in das von Merz und Weith[1]) entdeckte Thioanilin übergeführt, dessen

[1]) Diese Berichte 4, 384.

Constitution als Diparadiaminophenylsulfid vor Kurzem durch Nietzki und Bothof[1]) bewiesen worden ist.

Zur Reindarstellung der Base wurde die Reductionslösung mit Natronlauge übersättigt, der weisse krystallinische Niederschlag abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet und aus Benzol umkrystallisirt. Die erhaltenen, hübsch ausgebildeten, farblosen Krystalle schmolzen bei 105—106° (Merz und Weith 105°, Nietzki und Bothof 108°) und zeigten sich mit einem zum Zwecke des Vergleiches aus Anilin dargestellten Präparat in jeder Hinsicht identisch.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{12}N_2S$.

Procente: C 66.66, H 5.55, N 12.96.

Gef. » » 66.81, » 5.70, » 13.17.

Die Auffassung der gelben Base vom Schmp. 143° als Nitroaminophenylsulfid konnte ferner als richtig bewiesen werden durch ihre Ueberführung in das noch unbekannte 4-Nitrophenylsulfid und den entsprechenden Aminokörper, und geht endlich unzweideutig aus der Thatsache hervor, dass sich dieselbe leicht in beliebiger Menge durch partielle Reduction des kürzlich[1]) beschriebenen Dinitrophenylsulfids mittels Schwefelammonium erhalten lässt.

4-Nitrophenylsulfid, $C_6H_5 . {}^{I}S . C_6H_4{}^{IV}NO_2$.

1 Mol.-Gew. des Nitroaminokörpers wurde in der gerade ausreichenden Menge Alkohol gelöst, 4 Mol.-Gew. verdünnte Schwefelsäure und zwei Mol.-Gew. Natriumnitrit in concentrirter wässriger Lösung hinzugefügt, und auf dem Wasserbade bis zum Nachlassen der Stickstoffentwicklung erwärmt. Dann wurde mit Wasser verdünnt, mit Aether extrahirt, und der nach dem Abdestilliren desselben bleibende, zum Theil krystallinisch erstarrte, dunkelbraune Rückstand nach dem Trocknen wiederholt mit Ligroïn ausgezogen. Die nach dem Behandeln mit Thierkohle hellgelbe Ligroïnlösung schied nach entsprechender Concentration hellgelbe, durchsichtige, prismatische Krystalle vom Schmp. 55° in reichlicher Menge aus, welche zur Analyse bei 100° getrocknet wurden.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_9NSO_2$.

Procente: C 62.33, H 3.89, N 6.06.

Gef. » » 62.02, » 3.98, » 6.22.

4-Aminophenylsulfid, $C_6H_5 . {}^{I}S . C_6H_4{}^{IV}NH_2$

wurde genau wie das Thioanilin aus dem Nitroaminoproduct, durch Reduction des Nitrophenylsulfids mittels Zinnchlorür und Salzsäure in alkoholischer Lösung, Uebersättigen mit Natronlauge und Umkrystallisiren der abfiltrirten, gewaschenen und getrockneten Base aus

[1]) Diese Berichte 27, 3261.

Ligroïn in farblosen, federbartartig gruppirten, glänzenden Krystallen vom Schmp. 93° erhalten. Dasselbe schmilzt unter siedendem Wasser, löst sich darin zum Theil und krystallisirt beim Erkalten wieder aus. Wurde bei 100° getrocknet analysirt:

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{11}NS$.
Procente: C 71.64, H 5.47, N 6.96.
Gef. » » 71.63, » 5.86, » 7.17.

Zum Unterschied von Thioanilin giebt es mit engl. Schwefelsäure keine Violetfärbung.

Das Acetylderivat krystallisirte nach kurzem Erwärmen der Base mit Essiganhydrid aus, wurde durch Wasserzusatz vollends gefällt und schoss aus Alkohol in farblosen nadelförmigen Krystallen vom Schmp. 146° an.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{13}NSO$.
Procente: N 5.76.
Gef. » » 5.95.

In verdünnten Säuren ist das Aminophenylsulfid unter Salzbildung leicht löslich.

Reduction des *p*-Dinitrophenylsulfids mit alkoholischem Schwefelammonium.

Nach den Angaben von Nietzki und Bothof dargestelltes Dinitrosulfid wurde mit einer gesättigten alkoholischen Schwefelammoniumlösung etwa $^1/_2$ Stunde bei 50° und dann noch 5 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur digerirt. Dann wurde auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, und der Rückstand wiederholt mit heisser verdünnter Salzsäure ausgezogen. Auf Zusatz von Ammoniak fiel eine gelbe Base, welche sich nach dem Umkrystallisiren aus Benzol durch Aussehen und Schmelzpunkt, sowie Schmelzpunkt ihres Acetylderivats mit Nitroaminophenylsulfid identisch erwies. Derselbe Körper ist nun aber auch in ziemlicher Menge in den Mutterlaugen von der Darstellung des Dinitrosulfids nach Nietzki und Bothof enthalten und konnte ohne Schwierigkeit daraus durch Ausziehen mit heisser verdünnter Salzsäure isolirt werden. Das Dinitrosulfid bildet ohne Zweifel das beste Ausgangsmaterial zur Darstellung des Nitroaminokörpers.

B. Untersuchung des in verdünnter Salzsäure unlöslichen Antheils.

Der nach dem Erschöpfen mit Salzsäure verbleibende hellgelbe Rückstand verwandelt sich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Benzol in krystallbenzolhaltige, fast farblose Prismen vom Schmp. 155°, deren durch Mischung mit Kupferoxyd ausgeführte Verbrennung, sowie Chlor- und Stickstoff-Bestimmung die folgenden auf *p*-Dichlorazoxybenzol stimmenden Zahlen lieferte:

Analyse: Ber. für $C_{12}H_8Cl_2N_2O$.

Proc.: C 53.93, H 3.00, N 10.48 Cl 26.59.
Gef. « » (54.12, 54.25) » (3.25, 3.14) » (10.57, 10.71) » (26.71, 26.82).

Das diese Substanz in der That vorlag, bewies der directe Vergleich mit einer nach den Angaben von Laubenheimer[1]) aus *p*-Chlornitrobenzol mittels alkoholischen Kalis dargestellten Probe, welche vollkommene Uebereinstimmung der Eigenschaften ergab.

Die beschriebenen Versuche beweisen, dass bei Einwirkung von $1^1/_2$ Molekülen Schwefelnatrium auf *p*-Chlornitrobenzol nicht allein die zur Bildung von Nitrothiophenol führende Reaction

$$C_6H_4NO_2Cl + NaSNa = C_6H_4NO_2SNa + NaCl,$$

sondern gleichzeitig die zur Bildung des Sulfids Veranlassung gebende

$$C_6H_4NO_2SNa + ClNO_2C_6H_4 = C_6H_4NO_2 . S . NO_2C_6H_4 + NaCl$$

stattfindet. Dinitrophenylsulfid wird jedoch durch das Schwefelnatrium zu Nitroaminosulfid reducirt.

Gleichzeitig und unabhängig von diesen Processen giebt eine Reductionswirkung des Schwefelnatriums auf Chlornitrobenzol zur Bildung des Azoxykörpers Veranlassung.

Ein mit 2 Molekülen Schwefelnatrium ausgeführter Versuch ergab, neben Nitrothiophenol, als in Salzsäure löslichen Antheil des durch Wasser erhaltenen Niederschlags an Stelle des nur in Spuren vorhandenen Nitroaminokörpers grosse Mengen von Thioanilin und von *p*-Chloranilin, während der Azoxykörper im Rückstande verblieb.

Bei Anwendung gleicher Moleküle Schwefelnatrium und Chlornitrobenzol wurden dieselben Substanzen erhalten, wie mit $1^1/_2$ Mol. Schwefelnatrium; jedoch blieb ein Theil des Chlornitrobenzols unangegriffen und konnte durch Destillation des in Salzsäure unlöslichen Niederschlags mit Wasserdämpfen isolirt werden.

Bei Anwendung endlich von 2 Mol. Chlornitrobenzol auf 1 Mol. Schwefelnatrium entstehen als Hauptproducte Dinitrophenylsulfid neben Nitroaminophenylsulfid, falls man die Angaben von Nietzki und Bothof befolgt.

Je nach Art der Ausführung des Versuchs können daher durch Einwirkung von Schwefelnatrium auf *p*-Chlornitrobenzol in alkoholischer Lösung die folgenden 7 Substanzen erhalten werden: *p*-Nitrothiophenol, Dinitrophenyldisulfid[2]), Dinitrophenylsulfid, Nitroamino-

[1]) Diese Berichte 8, 1626.

[2]) Der Schmelzpunkt des durch Luftoxydation des *p*-Nitrothiophenols erhaltenen Disulfids liegt bei 181°, wie von Willgerodt richtig angegeben ist. Da Leuckart (Journ. prakt. Chem. (2) **41**, 199) für ein auf anderem Wege erhaltenes Präparat den Schmp. 168—170° beobachtet hat, so ist anzunehmen, dass entweder beide Substanzen verschieden sind, oder dass das Leuckart'sche Disulfid nicht ganz rein war. Wir bemerken dieses, weil in der III. Auflage von Beilstein's Handbuch der richtige Willgerodt'sche Schmelzpunkt weggelassen und durch den wahrscheinlich unrichtigen Leuckart'schen ersetzt ist.

phenylsulfid, Diaminophenylsulfid, *p*-Dichlorazoxybenzol, *p*-Chloranilin, womit nicht gesagt sein soll, dass der eine oder andere in den Mutterlaugen befindliche Körper sich nicht der Auffindung entzogen haben könnte.

Genf. Universitätslaboratorium. Juli 1896.

---

445. Fr. Fichter: Ueber eine allgemeine synthetische Methode zur Gewinnung von $\gamma\delta$-ungesättigten Säuren.

(Eingegangen am 14. October.)

R. Fittig hat uns durch seine umfassenden Arbeiten über die ungesättigten Säuren eine genaue Kenntniss des Verhaltens der $\alpha\beta$- und $\beta\gamma$-ungesättigten einbasischen Säuren verschafft; er hat eine scharfe Trennung und Unterscheidung der zwei structurisomeren Reihen aufgefunden; und er hat das Material zu diesen Untersuchungen, die $\alpha\beta$- und $\beta\gamma$-ungesättigten Säuren, durch seine Synthese der Paraconsäuren leicht zugänglich gemacht.

Viel mangelhafter sind unsere Kenntnisse über diejenigen ungesättigten Säuren, deren Doppelbindung weiter von der Carboxylgruppe entfernt ist. Es handelt sich hier nicht um Körper wie die Undecylensäure, für welche Krafft erst neuerdings[1]) wieder die Formel einer $\iota\varkappa$-ungesättigten Säure bewiesen und vertheidigt hat, sondern in erster Linie um $\gamma\delta$- und $\delta\varepsilon$-ungesättigte Säuren.

Von den $\gamma\delta$-ungesättigten Säuren stand bisher nur die $\gamma\delta$-Pentensäure (Allylessigsäure) zur Verfügung, und es fehlte an einer Methode, um Homologe derselben zu gewinnen.

Es ist mir nun gelungen, eine Reaction zu finden, welche erlaubt, $\gamma\delta$-Säuren von beliebigem Kohlenstoffskelett darzustellen, nämlich durch Destillation von δ-Lacton-γ-carbonsäuren. Diese Reaction lehnt sich an die Fittig'sche Darstellungsweise $\beta\gamma$-ungesättigter Säuren durch Destillation der Paraconsäuren (γ-Lacton-β-carbonsäuren) an. Während indessen letztere leicht durch Condensation von Aldehyden mit bernsteinsaurem oder brenzweinsaurem Natrium unter dem Einfluss von Essigsäureanhydrid gewonnen werden, versagt eine analoge Reaction mit glutarsaurem Natrium[2]), welche zu δ-Lacton-γ-carbonsäuren führen sollte. Derartige Säuren bilden sich aber quantitativ durch Reduction der entsprechend constituirten zweibasischen Ketonsäuren resp. deren Ester, auf welchem Wege ja auch seiner Zeit

---

[1]) Diese Berichte **29**, 2232.

[2]) Fittig, Roedel, Brommert, Ann. d. Chem. **282**, 334.

Gantter[1]) die Methylparaconsäure (aus Acetoglutarsäureester) erhalten hat.

Die Darstellung einer δ-Lacton-γ-carbonsäure und einer $\gamma\delta$-ungesättigten Säure durch Destillation der ersten habe ich bisher an einem Beispiel vollständig durchgeführt, und ich gebe im Folgenden die Beschreibung der diesbezüglichen Versuche.

Reduction des Acetoglutarsäureesters.
δ-Caprolacton-γ-carbonsäure.

Acetoglutarsäureester, im gleichen Gewicht Alkohol gelöst und mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt, löst die berechnete Menge Natriumamalgam fast ohne Wasserstoffentwicklung auf, indem die Ketongruppe zu $>CH(OH)$ reducirt und gleichzeitig die Estergruppen verseift werden. Nach Verbrauch des Amalgams giebt man nochmals die gleiche Menge desselben zu und neutralisirt nun während der Reaction mit Salzsäure. Die Reductionsflüssigkeit enthält eine in Aether schwer, in Wasser leicht lösliche Säure, die mit Aether extrahirt wird und nach dem Abdestilliren desselben als Syrup zurückbleibt.

Im Vacuumexsiccator wird diese Substanz selbst bei langem Stehen nur halbfest; erwärmt man sie aber $^1/_2$ Stunde im trocknen Luftstrom auf 120—125°, so verliert sie etwas Wasser und erstarrt nach dem Erkalten, wenn auch langsam, so doch vollständig zu einer harten, krystallinischen Masse. In diesem Zustand lässt sich die Säure krystallisiren, entweder durch Lösen in abs. Aether und Zusatz von Petroläther bis zur beginnenden Trübung oder durch Lösen in heissem abs. Benzol; in beiden Fällen erhält man Drusen von kleinen Täfelchen, die bei 107—108° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_7H_{10}O_4$.

Procente:	C 53.16,		H 6.33.
Gef. »	» 52.71,	52.87, 52.67,	» 6.00, 6.22, 6.23.

Die Säure ist demnach δ-Caprolacton-γ-carbonsäure und aus der ursprünglich gebildeten Oxydicarbonsäure durch Verlust von 1 Mol. Wasser entstanden:

$$CH_3.CO.\overset{\overset{\displaystyle COO.C_2H_5}{|}}{C}H.CH_2.CH_2.COO.C_2H_5 + H_2 + 2H_2O$$

Acetoglutarsäureester

$$= CH_3.CHOH.\overset{\overset{\displaystyle COOH}{|}}{C}H.CH_2CH_2.COOH + 2C_2H_5.OH$$

Hexanol-5-säure-1-methylsäure-4

$$CH_3.\underset{\underset{\displaystyle OH}{|}}{C}H.\overset{\overset{\displaystyle COOH}{|}}{C}H.CH_2.\underset{\underset{\displaystyle COOH}{|}}{C}H_2 - H_2O = CH_3.\underset{\underset{\displaystyle O}{|}}{C}H.\overset{\overset{\displaystyle COOH}{|}}{C}H.CH_2.\underset{\underset{\displaystyle CO}{|}}{C}H_2$$

Hexanolid-1.5-methylsäure-4,
δ-Caprolacton-γ-carbonsäure.

[1]) Diss. Würzburg 1878.

Die δ-Caprolacton-γ-carbonsäure ist gegen Wasser ausserordentlich empfindlich und zerfliesst schon an der Luft zu einem Syrup, der aus einem Gemenge der δ-Lactonmonocarbonsäure mit der δ-Oxydicarbonsäure besteht. Sie verhält sich also vollkommen gleich, wie ihr nächst niedrigeres Homologes, die δ-Oxy-α-methylglutarsäure, die Weidel[1]) durch Behandlung der Nicotinsäure mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung erhalten hat. Ausserdem ist dieses Verhalten conform demjenigen der δ-Lactone (mit Ausnahme der ausserordentlich beständigen Cumarine).

Infolge der leichten Aufspaltbarkeit des Lactonringes konnte ich bis jetzt keine reinen Derivate oder Salze der δ-Capronlacton-γ-carbonsäure darstellen, hingegen habe ich die Salze der 5-Hexanolsäure-4-methylsäure studirt.

Baryumsalz: in Wasser sehr leicht löslich, dunstet zu einem spröden, leicht zerreiblichen Leim ein.

Analyse: Ber. für $C_7H_{10}O_5Ba$.

Procente: Ba 44.05.

Gef. » » 43.62.

Calciumsalz: verhält sich genau wie das Baryumsalz.

Analyse: Ber. für $C_7H_{10}O_5Ca$.

Procente: Ca 18.69.

Gef. » » 18.42.

Silbersalz: fällt aus der Lösung des Calciumsalzes auf Zusatz von Silbernitrat in Aluminiumhydroxyd-ähnlichen Flocken aus, die im Vacuumexsiccator zu harten, gelblichen, lichtbeständigen Körnern eintrocknen.

Analyse: Ber. für $C_7H_{10}O_5Ag_2$.

Procente: C 21.54, H 2.57, Ag 55.38.

Gef. » » 21.13, » 2.60, » 55.10, 55.30.

Die freie 5-Hexanolsäure-4-methylsäure lässt sich nicht in analysenreinem Zustande gewinnen.

Destillation der δ-Caprolacton-γ-carbonsäure.

Die Lactonsäure wird in kleinen Portionen aus kleinen Kölbchen destillirt. Das Destillat besteht aus einem Oel von schweissartigem Geruch und einem krystallisirten Körper; die Trennung der beiden lässt sich durch Destillation mit Wasserdämpfen bewerkstelligen, wobei die ölige Säure übergeht, während aus der rückständigen Lösung eine zweibasische ungesättigte Säure in langen Nadeln auskrystallisirt. Die letztere zeigt den Schmelzpunkt 152° und die Zusammensetzung $C_7H_{10}O_4$.

Analyse: Ber. für $C_7H_{10}O_4$.

Procente: C 53.16, H 6.33.

Gef. » » 53.36, » 6.33.

[1]) Monatsh. f. Chem. **11**, 501.

Sie ist also mit der δ-Caprolacton-γ-carbonsäure isomer. Ueber ihre Constitution hoffe ich in Bälde mit Hrn. A. Eggert Näheres berichten zu können.

Für mich war das wichtigste Product die in einer Menge von 36 pCt. vom Gewicht der angewandten Lactonsäure entstandene einbasische ungesättigte, mit Wasserdampf flüchtige Säure.

Aus ihrem Baryumsalz freigemacht, zeigt sie den Siedepunkt 206.5° [i. D.] und die Zusammensetzung $C_6H_{10}O_2$.

Analyse: Ber. für $C_6H_{10}O_2$.

Procente: C 63.16, H 8.77.
Gef. » » 62.73, 63.25, » 8.76, 8.73.

Sie ist demnach aus der δ-Caprolacton-γ-carbonsäure durch Abspaltung von Kohlensäureanhydrid entstanden:

$$C_7H_{10}O_4 = C_6H_{10}O_2 + CO_2.$$

Sie ist isomer mit der $\beta\gamma$-Hexensäure (Hydrosorbinsäure), mit der sie auch im Siedepunkt nahezu übereinstimmt, jedoch ist sie mit derselben nicht identisch; denn während Hydrosorbinsäure nach den Angaben sämmtlicher Autoren von Fittig und Barringer[1]) an bis auf meine eigenen Beobachtungen bei —18° noch flüssig bleibt, erstarrt die neue Säure bei —10° und schmilzt erst wieder bei 0° const. Ich spreche die Säure daher als $\gamma\delta$-Hexensäure an, entstanden nach dem Schema:

$$\underset{\substack{\text{O}\text{———}\text{CO}\\ \delta\text{-Caprolacton-}\gamma\text{-carbonsäure}}}{\overset{\text{COOH}}{\text{CH}_3.\text{CH}.\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2}} = \text{CO}_2 + \underset{\substack{\text{Hexen-2-säure-6,}\\ \gamma\delta\text{-Hexensäure.}}}{\text{CH}_3.\overset{\delta}{\text{CH}}:\overset{\gamma}{\text{CH}}.\overset{\beta}{\text{CH}_2}.\overset{\alpha}{\text{CH}_2}.\text{COOH}}$$

Ein weiterer Beweis für die Nichtidentität meiner Säure mit der Hydrosorbinsäure liegt in der Verschiedenheit der beiden Cadmiumsalze, deren Beschreibung ich hier (mit Uebergehung der übrigen Salze der $\gamma\delta$-Hexensäure, die den entsprechenden hydrosorbinsauren sehr ähnlich sind) gebe.

$\gamma\delta$-hexensaures Cadmium krystallisirt aus heissgesättigter Lösung in prachtvoll glänzenden, flachen, oft sehr langen Nadeln.

Analyse: Ber. für $(C_6H_9O_2)_2Cd, 2\,H_2O$.

Procente: H_2O 9.63.
Gef. » » 9.66.

Analyse: Ber. für $(C_6H_9O_2)_2Cd$.

Procente: Cd 33.14.
Gef. » » 33.28.

Das Salz ist in heissem Wasser leichter löslich als in kaltem und ist ausgezeichnet durch grosse Krystallisationsfähigkeit.

Hydrosorbinsaures Cadmium scheidet sich beim Eindunsten seiner kaltgesättigten Lösung in matten Krystallschnüren ab.

---

[1]) Ann. d. Chem. 161, 310.

Analyse: Ber. für $(C_6H_9O_2)_2Cd$, $2H_2O$.
Procente: H_2O 9.63.
Gef. » » 9.66.

Ber. für $(C_6H_9O_2)_2Cd$.
Procente: Cd 33.14.
Gef. » » 33.37.

Das Salz führt also denselben Krystallwassergehalt wie das $\gamma\delta$-hexensaure, ist aber von demselben dadurch verschieden, dass es in heissem Wasser viel schwerer löslich ist als in kaltem. Eine kaltgesättigte Lösung des hydrosorbinsauren Cadmiums trübt sich beim Erhitzen milchig unter Ausscheidung kleiner Oeltröpfchen, denn das Salz ist bei 100° flüssig.

Weitaus den sichersten Nachweis aber sowohl für die Nichtidentität der neuen Säure mit der Hydrosorbinsäure, als auch für die Stellung der doppelten Bindung in der ersteren konnte ich erbringen auf Grund der Versuche von Fittig und Spenzer an der Allylessigsäure[1]). Fittig kochte nämlich die Allylessigsäure = $\gamma\delta$-Pentensäure mit Natronlauge und fand, dass sich diese Säure zum Unterschied von den $\beta\gamma$-ungesättigten Säuren hierbei in keine Isomeren umlagere. Genau so verhält sich auch meine $\gamma\delta$-Hexensäure: nach 50 Stunden langem Kochen mit 20 procentiger Natronlauge liess sich im Product nichts anderes auffinden als die ursprünglich angewandte $\gamma\delta$-Hexensäure, während sich doch $\beta\gamma$-Hexensäure (Hydrosorbinsäure) bei derselben Behandlung jedesmal zum Theil in $\alpha\beta$-Hexensäure umlagert, wobei noch als Zwischenproduct β-Oxycapronsäure entsteht (Fittig und Baker)[2]).

So ist denn durch diese Versuche die Constitution der aus δ-Caprolacton-γ-carbonsäure entstehenden einbasischen ungesättigten Säure als $\gamma\delta$-Hexensäure sicher festgelegt. Andrerseits haben aber die von Fittig an der $\gamma\delta$-Pentensäure gemachten Beobachtungen, sowie seine daraus gezogenen Schlüsse, und endlich die Erklärung, die er[3]) für dieses Verhalten der $\gamma\delta$-Säuren giebt, ihre volle Bestätigung gefunden: und dies ist umso bemerkenswerther, als die Allylessigsäure, mit der Fittig arbeitete, durch die endständige Doppelbindung eine Sonderstellung unter den bisher untersuchten ungesättigten Säuren einnimmt.

Die hier an einem Beispiel geschilderte Synthese einer $\gamma\delta$-Säure ist von allgemeiner Anwendbarkeit. Schon habe ich mit Hrn. A. Bauer den Benzoylglutarsäureester (aus Benzoylessigester und β-Jodpropionsäureester) reducirt und die so erhaltene Oxysäure destillirt; später sollen noch Propionyl- und Butyryl-Glutarsäureester zu derselben Reaction herangezogen werden.

---

[1]) Ann. d. Chem. 283, 80.
[2]) Ann. d. Chem. 283, 117.
[3]) Ann. d. Chem. 283, 63.

Auch ungesättigte Säuren mit noch weiter zurückliegender Doppelbindung lassen sich nach dieser Methode gewinnen. Hr. E. Gully hat aus Acetessigester und γ-Chlorbuttersäureester den Acetyladipinsäureester dargestellt, denselben zu einer ε-Oxy-α-äthyladipinsäure reducirt und aus der letzteren durch Destillation eine $\delta\varepsilon$-Heptensäure erhalten.

So schliesse ich denn mit der Bitte an die geehrten Herren Fachgenossen, uns dieses Arbeitsgebiet noch einige Zeit überlassen zu wollen.

Basel, October 1896, Universitätslaboratorium.

---

446. M. v. Recklinghausen: Eine neue Schüttelmaschine für Laboratorien.

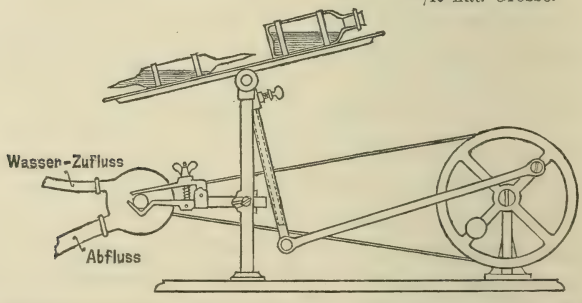
(Eingegangen am 10. October.)

Die meisten bisher bekannt gewordenen Schüttelmaschinen haben den Nachtheil, dass sie zu viel reibende Theile besitzen, welche erstens die Herstellung erschweren und vertheuern und zweitens durch die Laboratoriumsluft sehr stark angegriffen werden und dann die treibende Kraft unverhältnissmässig beanspruchen.

In der im Folgenden beschriebenen neuen Construction sind die reibenden Theile auf ein Minimum reducirt. Dadurch ist die Anfertigung der Maschine sehr vereinfacht. Sie leidet nicht unter dem Einfluss der schädlichen Luft des Laboratoriums, und es bedarf einer sehr geringen Kraft, um sie in Bewegung zu setzen.

Die Maschine besteht, wie aus der Zeichnung ersichtlich ist, aus zwei Haupttheilen, einem »Schaukeltisch« und einem Excenter, die auf gemeinsamer Bodenplatte montirt sind.

1/10 nat. Grösse.



Der Schaukeltisch ruht mit seiner Drehungsaxe auf 2 Säulen. An einer derselben wird zweckmässiger Weise die Turbine befestigt.

Der am Schaukeltisch befestigte nach unten gerichtete Hebel lässt sich verlängern und verkürzen und so die Grösse der Excursionen

regeln. Die Platte des Schaukeltisches besteht aus einem mit weitmaschigem Drahtgewebe überzogenen Eisenrahmen. Die zu schüttelnden Flaschen etc. lassen sich darauf leicht mit Schnüren oder elastischen Riemen befestigen.

Die Construction der übrigen Theile ist aus der Abbildung leicht ersichtlich.

Es empfiehlt sich natürlich, die Flaschen etc. so auf dem Schaukeltisch zu vertheilen, dass die beiden Seiten desselben ungefähr gleich belastet sind.

Die Maschine hat sich während längeren Gebrauchs bei starker Inanspruchnahme speciell zum gleichzeitigen Schütteln vieler kleiner Gefässe — Gasabsorptionsversuche — ganz besonders gut bewährt.

Die Schüttelmaschine (Musterschutz No. 63565) wird von C. Desaga in Heidelberg angefertigt.

---

447. Oscar Blank: Notiz über β-Naphtylessigsäure.

[Aus dem I. Berliner Chemischen Universitäts-Laboratorium.

(Eingegangen am 13. October.)

2 g durch Krystallisation gereinigtes Naphtylmethylchlorid[1]) werden in 10 ccm Alkohol gelöst, in ein Kölbchen gebracht, welches eine heisse Lösung von 1 g Kaliumcyanid in 3 ccm Wasser enthält, und dreiviertel Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade gekocht. Darauf dampft man die Lösung ab und wäscht das braune Oel mit Wasser, worauf es erstarrt. Das Product ist leicht löslich in kaltem Benzol, Aceton, schwer in kaltem Alkohol, Methylalkohol und Ligroïn, es wird aus Ligroïn unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, wobei sich zuerst ein braunes Harz, dann weisse Krystalle in Form von radialfasrigen Kugeln ausscheiden; sie bestehen aus β-Naphtylacetonitril, $C_{10}H_7CH_2CN$, und schmelzen bei 79—81°.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_9N$.

Procente: C 86.22, H 5.38.

Gef. » » 85.72, » 5.62.

β-Naphtylessigsäure.

1 g Nitril wurde mit 5 ccm Salzsäure im Rohr 4 Stunden auf 100° erhitzt; darnach hatte sich die Säure als braunes Oel ausgeschieden, welches sehr schnell erstarrte. Es wurde abfiltrirt, mit Ammoniak übergossen, die Lösung vom Ungelösten getrennt, und aus dem Filtrat durch Salzsäure Naphtylessigsäure als voluminöser,

---

[1]) Schulze, diese Berichte 17, 1529; Scherler ebend. 24, 3928.

schwach gelblicher Niederschlag abgeschieden, welcher bei 132—135° schmolz, jedoch noch nicht ganz rein war.

Da die Ausbeute an Säure nur sehr gering war, versuchte ich, ob grössere Ausbeuten zu erzielen wären, wenn ich die umständliche Reinigung der Zwischenkörper, welche zwischen dem Kohlenwasserstoff und der Säure liegen, vermied.

Ich verfuhr daher wie folgt: 30 g β-Methylnaphtalin wurden bei 240° bis zur Zunahme von 7 g chlorirt. Das Product, eine schwarze Masse, übergoss ich in einem Kolben mit 200 ccm Alkohol, fügte 35 g Cyankalium in 60 ccm Wasser hinzu und kochte einige Stunden am Rückflusskühler. Darnach wurde die Reactionsmasse ausgeäthert, mit Wasser durchgeschüttelt, die Aetherschicht abgehoben, und der Aether abdestillirt. Es blieb das unreine Nitril als ein schwarzes, dickes Oel zurück, das mit der dreifachen Menge Salzsäure im Einschlussrohr 5 Stunden auf 100° erhitzt wurde. Das schwarze Oel, das beim Abkühlen nur sehr schwer erstarrte, wurde mit verdünntem Ammoniak geschüttelt, die Lösung abfiltrirt, und die grau getrübte Lösung mit Thierkohle entfärbt. Die aus ihr durch Salzsäure abgeschiedene Naphtylessigsäure wog 7 g, betrug also nur ca. 18 pCt. der auf Methylnaphtalin berechneten theoretischen Ausbeute.

Die β-Naphtylessigsäure ist in viel warmem Wasser löslich, in kaltem fast unlöslich. Sie krystallisirt aus Wasser in weissen Flocken. Aus Benzol schiesst sie beim Erkalten in perlmutterglänzenden, unregelmässigen Kryställchen vom Schmp. 137.5—139° an. Sie ist in Aether, Essigester, in warmem Alkohol, Chloroform und Ligroïn leicht löslich, schwerer in kaltem Alkohol, Chloroform und Ligroïn.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{10}O_2$.

Procente: C 77.42, H 5.37.

Gef. » » 76.90, 77.37, » 5.87, 5.40.

Da die Substanz sehr schwer verbrannte, wurde sie bei der zweiten Analyse nicht für sich im Schiffchen, sondern mit Kupferoxyd gemischt, verbrannt.

Die Säure zerfällt beim Destilliren in Kohlensäure und Methylnaphtalin.

Eine neutrale Lösung der Säure in Ammoniak gab mit Silbernitrat versetzt das Silbersalz, welches aus viel kochendem Wasser in weissen, glänzenden Blättchen anschoss.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_9AgO_2$.

Procente: Ag 36.86.

Gef. » » 36.52.

Die Lösung des Ammoniaksalzes giebt mit einer Lösung von Baryumchlorid keine, mit Kupfersulfat eine grüne Fällung, die aus viel heissem Wasser in grünen unregelmässigen Plättchen anschiesst.

Der Methylester bildet ein hellgelbes, dickes Oel, das aromatisch riecht, unter 0° erstarrt und bei Handwärme wieder schmilzt

Die Neigung der Säure zur Esterbildung ist übrigens sehr gross: Kocht man nämlich trockene Naphtylessigsäure längere Zeit mit absolutem Alkohol und verdampft einen Theil des letzteren, so krystallisirt die Säure nicht heraus, auch wenn man stark einengt. Setzt man jetzt wenig Wasser hinzu, so scheidet sich ein Gemisch des Esters und der Säure aus, das man durch Ammoniak trennen kann; dass in der That Ester vorlag, liess sich durch Spaltung des ammoniakunlöslichen Oels mit Salzsäure nachweisen.

β-Naphtylmethylenphtalid, $C_6H_4\begin{cases} C=CHC_{10}H_7 \\ >O \\ CO \end{cases}$.

3 g getrocknete Naphtylessigsäure werden mit 3 g Phtalsäureanhydrid und 0.1 g Natriumacetat in einem weiten Reagenzrohr zusammengeschmolzen und eine Stunde auf 225° im Oelbade erhitzt, wobei sich eine gleichmässige Entwickelung von Kohlensäure und Wasser bemerkbar macht. Auf Zusatz von Alkohol scheidet sich das β-Naphtylmethylenphtalid als gelber Niederschlag ab. Er wird abfiltrirt, mit wenig kaltem Alkohol gewaschen und getrocknet und schmilzt dann noch unscharf zwischen 138—155°. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus viel absolutem Alkohol verwandelt er sich in goldgelbe Nadeln vom Schmp. 170—171°. Er ist in kaltem Alkohol sehr schwer, in warmem leichter, noch leichter in Benzol und Eisessig löslich.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{12}O_2$.

Procente: C 83.80, H 4.41.

Gef. » » 83.30, » 4.52.

Eine holzgeistige Lösung des Körpers färbt sich nach Zusatz von Natriummethylat intensiv roth, indem sich offenbar eine Umlagerung des Phtalidderivats in das isomere Diketohydrindenderivat, $C_6H_4(CO)_2CH \cdot C_{10}H_7$, vollzieht.

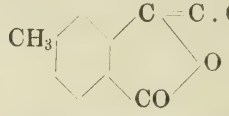
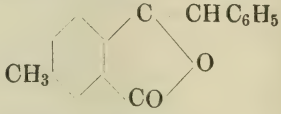
448. Oscar Blank: Zur Kenntniss der α-Methylphtalsäure.

[Aus dem I. Berliner Chem. Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 13. October.)

Wenn α-Methylphtalsäureanhydrid analog dem Phtalsäureanhydrid unter Austritt von Wasser und Kohlensäure auf Phenylessigsäure einwirkt, so können der Theorie nach 2 isomere Methylbenzalphtalide entstehen, die sich durch die Stellung der Methylgruppen von einander unterscheiden:

$$CH_3 . C_6H_3(CO)_2O + C_6H_5CH_2CO_2H - H_2O - CO_2 =$$

I.  oder II. 

Ich habe die genannte Reaction wie folgt ausgeführt.

Methylbenzalphtalid, $C_{16}H_{12}O_2$.

2.4 g Methylphtalsäureanhydrid, 2 g Phenylessigsäure und 0.24 g Natriumacetat werden in einem weiten Reagenzrohr erhitzt. Aus der geschmolzenen Masse steigen gegen 230° Blasen auf. Die Temperatur wird allmählich bis auf 240° gesteigert, wodurch die Gasentwickelung schnell zunimmt. Gegen Schluss der Reaction (nach 1½—2 Std.) erstarrt das Product partiell und beim Erkalten völlig. Es wird mit viel heissem Wasser ausgekocht, wobei das Methylbenzalphtalid als Oel ungelöst bleibt und nach dem Erkalten wieder fest wird. Es ist in kaltem Alkohol schwer, in warmem leicht löslich. Aus 8.5 g Methylphtalsäureanhydrid erhielt ich 8 g aus Alkohol umkrystallisirtes Methylbenzalphtalid.

Das Product schmolz unscharf zwischen 90° und 105° und war anscheinend ein Gemisch der beiden vorausgesehenen Isomeren. Es wurden nun vergeblich verschiedene Lösungsmittel — z. B. Essigester, Aceton, Chloroform, Benzol — versucht, um die Gemengtheile zu trennen In gewöhnlichem Alkohol war der höher schmelzende Antheil schwerer löslich, als der niedriger schmelzende und krystallisirte aus der Lösung zuerst heraus, und zwar in feinen, langen hellgelben Nadeln. Durch 5 — 6 maliges Umkrystallisiren aus nicht zu kleinen Mengen Alkohol erhielt ich Nadeln mit scharfem Schmp. von 138°. Die Analyse ergab das erwartete Resultat:

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{12}O_2$.

Procente: C 81.85, H 5.04.

Gef. » » 81.41, » 5.26.

Aus den Mutterlaugen konnte ich kein einheitliches, scharf schmelzendes Product gewinnen; der Schmelzpunkt variirte vielmehr zwischen 88° und 95°. Unter dem Mikroskop liessen sich in dem Product hier

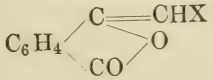
und da rhombische Plättchen neben den Nadeln des höher schmelzenden Isomeren erkennen. Offenbar bildet sich das niedriger schmelzende unter den angegebenen Versuchsbedingungen nur in kleiner Menge.

Ich muss es dahin gestellt sein lassen, ob der bei 138° schmelzenden Substanz die Formel I oder die Formel II zukommt.

Methylphenyldiketohydrinden, $CH_3 . C_6H_3(CO)_2CHC_6H_5$.

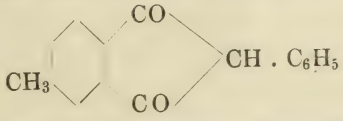
Nach S. Gabriel und A. Neumann[1]) lagern sich unter dem Einfluss des Natriumalkoholats:

Phtalidderivate in Diketohydrindene



um.

Nahm man dieselbe Reaction mit dem eben beschriebenen Methylbenzalphtalid vor, so musste, gleichgültig ob ihm die Formel I oder II zukommt, die Diketohydrindenverbindung von der Constitution



entstehen, d. h. beide isomeren Phtalide werden dieselbe Diketoverbindung liefern.

Ich löste deshalb 3 g rohes (nur einmal umkrystallisirtes) Methylbenzalphtalid in 20 g Methylalkohol, erhitzte die Lösung in einem Kölbchen auf dem Wasserbade und trug langsam und unter Umschütteln eine Natriummethylat-Lösung, welche 0.6 g Natrium enthielt, ein. Bereits nach Zusatz des ersten Tropfens der Natriummethylat-Lösung färbt sich die Lösung des Phtalids roth. Darauf destillirte ich den Methylalkohol ab und löste das feste, dunkelrothe Reactionsproduct in heissem Wasser auf. Beim Ansäuern der heissen rothen Lösung schied sich das Methylphenyldiketohydrinden als fast weisser voluminöser Niederschlag aus. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet der Körper feine farblose Nadeln, die bei 118° sintern und bei 131° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{12}O_2$.

Procente: C 81.35, H 5.08.

Gef. » » 80.97, » 4.83.

Er ist in Benzol und Essigester leicht löslich, in kaltem Alkohol schwer, in warmem leicht löslich. Seine Lösung in Alkohol ist stets wohl infolge der Anwesenheit geringer Mengen von Basen schwach röthlich.

Dimethylphenyldiketohydrinden, $CH_3 . C_6H_3(CO)_2C(CH_3)C_6H_5$.

1 g Hydrinden wird in 10 ccm Methylalkohol aufgelöst, mit 8.0 ccm Natriummethylat-Lösung (2 pCt. Natrium enthaltend) und mit 1.7 g

[1]) Diese Berichte 26, 951.

Jodmethyl versetzt und 1 Stunde im geschlossenen Rohre bei 100° erhitzt.

Die vorher tiefrothe Lösung ist jetzt fast farblos. Sie wird abgedampft; der gelbe Rückstand schiesst aus absolutem Alkohol in farblosen rhombischen Plättchen vom Schmp. 123.5° an.

Ausbeute: 2 g aus 3 g Hydrinden.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{14}O_2$.

Procente: C 81.6, H 5.60.

Gef. » » 81.50, » 5.93.

Aethylmethylphenyldiketohydrinden,

$CH_3 . C_6H_3(CO)_2C(C_2H_5)C_6H_5$

bildet sich analog der Dimethylverbindung und schiesst aus absolutem Alkohol in farblosen unregelmässigen Krystallen vom Schmp. 91 bis 93° an.

Die Ausbeute war nur 50 pCt. der theoretischen.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{16}O_2$.

Procente: C 81.80, H 6.06.

Gef. » » 81.69, » 6.07.

Wird das Natriumsalz des Methylphenyldiketohydrindens mit Benzylchlorid umgesetzt, so entsteht

Benzylmethylphenyldiketohydrinden,

$CH_3 . C_6H_3(CO)_2C(C_7H_7)C_6H_5$

welches nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus gewöhnlichem Alkohol in farblosen rhombischen Plättchen vom Schmp. 120—121° auftritt.

Analyse: Ber. für $C_{23}H_{18}O_2$.

Procente: C 84.66. H 5.52.

Gef. » » 84.63, 84.23, » 5.73, 5.58.

Methylphenyldiketohydrindenessigsäureester,

$CH_3 . C_6H_3(CO)_2C(C_6H_5)CH_2CO_2C_2H_5$,

wird mittels Chloressigsäureesters etc. bereitet und krystallisirt aus absolutem Alkohol in farblosen Krystallen vom Schmelzpunkt 95—96°.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{18}O_4$.

Procente: C 74.53, H 5.59.

Gef. » » 74.28, » 5.58.

Bis-Methylphenyldiketohydrinden, $[CH_3 . C_6H_3(CO)_2C(C_6H_5) .]_2$.

Bei der Reinigung des Methylphenyldiketohydrindens hatte ich die Beobachtung gemacht, dass es sich durch längeres Kochen mit gewöhnlichem Alkohol allmählich verändert und in eine Substanz übergeht, die ich schneller durch Oxydation des genannten Diketohydrindens wie folgt erhielt, und die sich als Bis-Methylphenyldiketohydrinden erwies.

Man löst 1 g Methylphenyldiketohydrinden in 15 ccm verdünntem Alkohol, setzt 1 g Natriumnitrit hinzu und säuert mit verdünnter Schwefelsäure schwach an. Die Lösung entfärbt sich augenblicklich, und es scheidet sich ein dicker, weisser Niederschlag ab. Man lässt erkalten, filtrirt ab und wäscht mit warmem Wasser ab. Will man das Product aus Alkohol umkrystallisiren, so muss man die zur Auflösung nothwendige grosse Menge Alkohol zum grössten Theil erst wieder verdampfen und erhält dann weisse Blättchen, die bei 205—207° schmelzen. Ein besseres Krystallisationsmittel ist Eisessig, aus dem der Körper in Krystallen vom Schmp. 209° anschiesst. Er löst sich ferner leicht in warmem Essigester, Aether und Benzol, sowie in kaltem Chloroform.

Analyse: Ber. für $(C_{16}H_{11}O_2)_2$.

Procente: C 81.70, H 4.68.

Gef. » » 81.86, 81.14, » 5.11, 4.74.

Da ich durch Umkrystallisiren keine weitere Reinigung erzielen konnte, so versuchte ich direct ein reineres Product dadurch zu gewinnen, dass ich die Oxydation unter anderen Bedingungen vornahm. Zu dem Ende wurde eine concentrirte Lösung des Methylphenyldiketohydrindens in Alkohol mit wenig Kalilauge versetzt, und dann die Oxydation einmal mit Ferricyankalium, das andere Mal mit Wasserstoffsuperoxyd versucht.

In beiden Fällen entstand ein weisser Niederschlag, während sich die Lösung entfärbte; doch war die Fällung namentlich bei Anwendung von Wasserstoffsuperoxyd verhältnissmässig nur gering. Auf eine Oxydation in alkalischer Lösung wurde deshalb verzichtet.

Noch auf einem anderen Wege kann man zu dem Biskörper gelangen. Wie später auszuführen ist, gelingt es leicht, das bewegliche Wasserstoffatom des Hydrindenderivates durch Brom zu ersetzen. Kocht man nun diesen bromirten Körper einige Zeit mit gewöhnlichem Alkohol, so tritt das Brom aus, und es bildet sich das Bis-Methylphenyldiketohydrinden. Die Reaction geht glatt vor sich und die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Die Substanz enthält kein Brom mehr, da sie am Kupferdraht keine grüne Flammenfärbung mehr veranlasst. Krystallisirt man das Product aus Eisessig um, so erhält man wiederum weisse Blättchen, die bei 209—211° schmelzen und dasselbe Verhalten zeigen, wie die durch salpetrige Säure hergestellte Substanz.

Analyse: Ber. für $(C_{16}H_{11}O_2)_2$.

Procente: C 81.70, H 4.68.

Gef. » » 81.14, 81.12, » 4.50, 4.67.

Methylphenylbromdiketohydrinden, $CH_3.C_6H_3(CO)_2CBr.C_6H_5$.

Um Halogen an Stelle des reactionsfähigen Wasserstoffatoms einzuführen, erhitzte ich das Hydrinden mit Phosphorpentachlorid auf

dem Wasserbade. Die Masse färbte sich allmählich braunroth und wurde flüssig. Als ich kaltes Wasser hinzufügte, gestand die Masse erst beim Abkühlen mit Eis, um bei Zimmertemperatur wieder flüssig zu werden. Es gelang nicht, einen krystallinischen Körper abzuscheiden. Günstigeres Resultat ergab die Bromirung.

Es wurden 1.4 g Hydrinden in 10 ccm Chloroform gelöst, mit 0.8 g Brom versetzt, und die Lösung nach einigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur auf dem Wasserbade verdampft. Man erhielt einen Syrup, der nach Zusatz von einigen Tropfen Alkohol sich in eine hellgelbe krystallinische Masse verwandelte. Dieselbe ist in allen Solventien leicht löslich. Aus wenig absolutem Alkohol schiesst sie in feinen weissen Nadeln an. Doch muss man sich hüten, zu lange zu kochen, da der Körper leicht, wie früher angeführt wurde, das Brom verliert und in das Bis-Methylphenylhydrinden übergeht. Die Nadeln färben sich bei längerem Stehen an der Luft stark gelb und schmelzen scharf bei 76—77°.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{11}BrO_2$.

Procente: C 60.95, H 3.49, Br 25.39.

Gef. » » 60.94, » 3.63, » 25.54.

Anilidomethylphenyldiketohydrinden,

$$CH_3.C_6H_3(CO)_2C(C_6H_5)NHC_6H_5.$$

Erhitzt man das Brommethylphenyldiketohydrinden mit einem kleinen Ueberschuss von Anilin einige Zeit auf dem Wasserbade, so tritt zunächst Lösung ein. Die Reactionsmasse wird dunkel, und schliesslich scheiden sich gelbe Krystalle aus.

Die gelbe Krystallmasse wird durch Absaugen von Alkohol befreit und mit wenig eiskaltem absolutem Alkohol gewaschen. Der Körper ist leicht löslich in kaltem Chloroform, Aceton, warmem Benzol, Essigester, Alkohol, Methylalkohol, schwer in warmem Aether, und bildet goldgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 169°.

Anlayse: Ber. für $C_{22}H_{17}NO_2$.

Procente: C 80.73, H 5.20, N 4.28.

Gef. » » 80.49, » 5.25, » 4.74.

Methylphenyldiketohydrindendioxim.

Das Methylphenyldiketohydrinden bildet als Diketon mit Hydroxylamin ein Dioxim. Um es darzustellen, löste ich 1.2 g Hydrinden in 150 ccm Alkohol und fügte 2.4 g salzsaures Hydroxylamin und 0.6 g Natriumcarbonat hinzu. Das Ganze wurde eine Stunde am Rückflusskühler gekocht. Die farblos gewordene alkoholische filtrirte Lösung gab, auf dem Wasserbade eingedampft, ein röthlich gefärbtes Product, das sich nicht in Chloroform, Benzol und schwer in heissem Alkohol löste. Der Körper krystallisirt in weissen unregelmässigen Blättchen

und schmilzt bei 204° unter Röthung und Zersetzung. Die Ausbeute ist nur gering.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{14}N_2O_2$.

Procente:	C 72.18,	H 5.26,	N 10.52.
Gef. »	» 72.01,	» 5.41,	» 10.54.

---

449. S. Gabriel und R. Stelzner: Zur Kenntniss der Hydroxyl- und Halogen-Derivate secundärer und tertiärer Basen.

[Aus dem I. Berliner Chemischen Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 13. October.)

I. Reduction des μ-Phenyloxazolins.

Während sich ringförmig gebaute Basen, wie Pyrrol, Pyrrolin, Pyridin, Chinolin etc. durch Reductionsmittel unter Beibehaltung ihrer Structur in wasserstoffreichere Basen verwandeln lassen, ist die gleiche Reaction bei Basen, welche ausser dem Stickstoff noch Schwefel oder Sauerstoff im Ringe enthalten, nicht durchzuführen. So hat Schatzmann[1]) durch Anwendung von Natrium und Alkohol das Phenylmethylthiazol garnicht verändern, das Dimethylthiazol in Aethylamin und Propylmercaptan spalten können:

$$\begin{array}{c} CH\text{——}S \\ CH_3 . \overset{..}{C} . N = \overset{.}{C} . CH_3 \end{array} + H_8 = \begin{array}{c} CH_2 . SH \\ CH_3 . \overset{.}{C}H_2 \end{array} + NH_2 . CH_2CH_3,$$

während Schuftan[2]) das letztgenannte Thiazol durch verstärkte Reduction in Schwefelwasserstoff und Aethylpropylamin zu zerlegen vermochte.

Neuerdings hat E. Fischer[3]) ein Oxazol, und zwar ein diphenylirtes, ebenfalls mit Natrium und Alkohol reducirt und dabei zwar nicht eine Zerlegung in einfachere Verbindungen, wohl aber eine Aufspaltung des Ringes beobachtet, indem sich Benzylphenyloxäthylamin bildete:

$$\begin{array}{c} C_6H_5 . \overset{..}{C}\text{——}O \\ CH . N \end{array} \Big\rangle C . C_6H_5 + H_6 = \begin{array}{c} C_2H_5\overset{.}{C}H . OH \\ CH_2 . NH . CH_2C_6H_5. \end{array}$$

Wir haben nun geprüft, ob die Oxazoline, welche bekanntlich um 2 Wasserstoffatome reicher sind als die Oxazole, bei der Reduction beständiger sein, d. h. ihre ringförmige Structur beibehalten und in Oxazolidine übergehen würden.

Der Versuch ist zunächst mit dem leicht zugänglichen μ-Phenyloxazolin ausgeführt worden und hat ergeben, dass letzteres sich analog

---

[1]) Diese Berichte 24, Ref. 31. [2]) Diese Berichte 27, 1009.
[3]) Diese Berichte 29, 205.

dem Oxazol verhält, d. h. unter Oeffnung des Ringes zu einem secundären Oxyamin, dem Oxäthylbenzylamin, aufgespalten wird.

Man nimmt die Reduction zweckmässig nicht in äthylalkoholischer, sondern zur Erhöhung der Ausbeute in siedender amylalkoholischer Lösung und zwar wie folgt vor.

In eine siedende Mischung von $^1/_2$ L trockenem Amylalkohol und 17 g Phenyloxazolin werden allmählich 25 g Natrium eingetragen; nachdem es sich gelöst hat, bläst man den Amylalkohol und unveränderte Base mit Dampf ab und äthert aus dem Rückstand im Kolben die entstandene Base (ca. 11 g) aus, welche beim Verdunsten des Aethers als röthlich-gelbes Oel hinterbleibt. Zur Reinigung löst man es in Salzsäure, filtrirt vom ungelösten Harz ab und befreit die saure Lösung durch zweimaliges Schütteln mit Aether von nicht basischen Substanzen. Dann wird die Base mit Kalilauge freigemacht, ausgeäthert und unter vermindertem Druck destillirt, wobei sie den Siedepunkt ca. 190° [62 mm] resp. 180—182° [40 mm] zeigt. Sie ist den Analysen zufolge

Oxäthylbenzylamin, $HO . C_2H_4 . NH . CH_2C_6H_5$.

Analyse: Ber. für $C_9H_{13}NO$.
Procente: C 71.5, H 8.6, N 9.3.
Gef. » » 71.5, » 9.0, » 9.3.

Die Base ist also gemäss folgender Gleichung entstanden:

$$\begin{matrix} CH_2 . O \\ | \\ CH_2 . N \end{matrix} \!\!>\!\! C . C_6H_5 + H_4 = \begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2 . NH . CH_2 . C_6H_5 \end{matrix}$$

Das Oxyamin, ein zähflüssiges Oel, löst sich bis auf Spuren einer Trübung, die wohl von geringen Verunreinigungen herrühren, leicht in Wasser mit stark alkalischer Reaction auf und ist fast geruchlos. Unter gewöhnlichem Druck destillirt es gegen 280° unter partieller Zersetzung.

Das Chlor- und Bromhydrat der Base sind sehr löslich, ebenso das Platinsalz; das Goldsalz, $C_9H_{13}NO . HAuCl_4$, krystallisirt in spitzen rhombischen Täfelchen vom Schmp. 105°.

Analyse: Ber. für $C_9H_{14}NOAuCl_4$.
Procente: Au 40.1.
Gef. » » 40.3.

Das Pikrat, $C_9H_{13}NO . C_6H_3N_3O_7$, bildet lange flache gelbe Nadeln vom Schmp. 135—136°.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{16}N_4O_8$.
Procente: C 47.4, H 4.2, N 14.7.
Gef. » » 47.5, » 4.7, » 15.0.

Versetzt man eine schwefelsaure Lösung der Base mit Natriumnitrit, so scheidet sich bald ein Oel ab, welches sich als das erwartete Nitrosamin der Base, $C_7H_7N(NO)C_2H_4OH$, erweist:

Analyse: Ber. für $C_9H_{12}N_2O$.
Procente: N 15.6.
Gef. » « 15.8.

Die für die Analyse bestimmte Portion des Nitrosokörpers war mit Aether ausgezogen, 1 Stunde bei 100°, dann über Nacht im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet worden.

Anscheinend unreines Oxäthylbenzylaminchlorhydrat haben bereits vor einigen Jahren G. Goldschmiedt und R. Jahoda[1]) erhalten, als sie versuchten, aus Benzylamin und Glycolchlorhydrin Tetrahydroisochinolin zu bereiten. Sie haben die Anwesenheit der Oxybase dadurch nachgewiesen, dass sie jenes Salz durch Erhitzen mit stärkster Salzsäure auf 170° in Chloräthylbenzylaminchlorhydrat, $C_2H_4Cl.NH.C_7H_7.HCl$, vom Schmp. 192° verwandelten. Wir können die Angaben jener Autoren bezüglich des Schmelzpunktes bestätigen, haben ausserdem das Chloroplatinat des Chloräthylbenzylamins, $(C_9H_{12}NCl)_2H_2PtCl_6$, dargestellt, welches aus warmem Wasser in rothgelben Prismen anschiesst und bei 180—181° unter Zersetzung schmilzt:

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{26}N_2PtCl_8$.
Procente: Pt 25.9.
Gef. » » 25.9.

Aehnlich der chlorirten lässt sich die entsprechende bromirte Base gewinnen, welche wir etwas eingehender untersucht haben, weil zu erwarten war, dass sie sich als Bromverbindung leichter zu Umsetzungen herleihen würde als das Chlorderivat.

Zur Bereitung des Bromhydrates vom

Bromäthylbenzylamin, $BrC_2H_4.NH.CH_2C_6H_5$,

erhitzt man eine Mischung von 2 g Oxäthylbenzylamin und 8 ccm bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure 3 Stunden im Rohr auf 100° und dampft alsdann die Lösung auf dem Wasserbade ein, wobei das genannte Salz als eine in Wasser nicht ganz leicht lösliche Krystallmasse verbleibt; es krystallisirt aus wenig absolutem Alkohol in langen feinen Nadeln vom Schmp. 190—191°.

Analyse: Ber. für $C_9H_{13}NBr_2$.
Procente: C 36.6, H 4.4, N 4.8, Br 54.2.
Gef. » » 36.6, » 4.6, » 4.9, » 54.5.

Beim Erhitzen des Salzes über seinen Schmelzpunkt tritt Bromwasserstoff und der stechende Geruch des Benzylbromids auf, während der Rückstand auf Zusatz von Kali eine flüchtige chinolinähnlich riechende Base giebt.

Aus der heissen Lösung des Bromhydrates scheidet sich durch Pikrinsäure beim Erkalten das Pikrat, $C_9H_{12}NBr.C_6H_3N_3O_7$, in glänzenden gelben Nadeln vom Schmp. 147° aus.

[1]) Monatsh. f. Chem. 12, 81 (diese Berichte 24, Ref. 821).

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{15}N_4O_7Br$.

Procente: Br 18.7.

Gef. » » 18.1.

Bromäthylbenzylamin und Kali. Wird eine Lösung des Bromhydrats der bromirten Base mit Alkali übersättigt und destillirt, so gehen geringe Mengen eines halogenfreien Oels in das Destillat über, während im Kolben eine ölige, beim Erkalten krystallinisch erstarrende Masse (A) mit der Lauge verbleibt.

Dem Destillat wird mit Aether die halogenfreie Base entzogen; sie besteht zweifellos aus Vinylbenzylamin, $C_2H_3 . NH . C_7H_7$, da sie beim Eindampfen mit Bromwasserstoff bromwasserstoffsaures Bromäthylbenzylamin vom Schmp. 192° regenerirt, welches überdies durch Verwandlung in das bromhaltige Pikrat vom Schmp. 147° identificirt wurde.

Die mit Dampf nicht flüchtige Masse A schiesst aus wenig heissem Alkohol in spitzen rhombischen Krystallen vom Schmp. 92° an, welche bestehen aus

Dibenzylpiperazin, $C_7H_7N<\begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_4\end{matrix}>NC_7H_7$.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{22}N_2$.

Procente: C 81.2, H 8.3, N 19.6.

Gef. » » 80.9, » 8.4, » 10.9.

Dass die angenommene Constitutionsformel zutrifft, konnte durch Synthyse derselben Substanz aus Piperazin erwiesen werden: als nämlich ein Gemisch gleicher Mengen Piperazin und Benzylchlorid 10 Minuten lang gekocht, dann nach Zusatz von Salzsäure durch einen Dampfstrom von unverändertem Benzylchlorid befreit und schliesslich mit Kali versetzt wurde, schied sich eine bald erstarrende Masse ab, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol im Schmelzpunkt (92°) und in der Zusammensetzung (Ber. f. $C_{18}H_{22}N_2$: 10.6, gef. 10.6 pCt. N) mit der obigen Substanz übereinstimmte.

Das Dibenzylpiperazin bildet ein schwer lösliches Chlorhydrat in blättrigen Krystallen, dessen Lösung mit Gold- und Platinchlorid sowie mit Pikrinsäure, Kaliumbichromat und Ferrocyankalium krystallinische Niederschläge giebt.

Bromäthylbenzylaminbromhydrat und Rhodankalium geben, wenn man sie in äquimolekularen Mengen in Wasser löst und die Lösung auf dem Wasserbade erwärmt, zunächst eine Oelabscheidung, die aber bald wieder in Lösung geht. Dampft man jetzt zur Trockniss, erhitzt den Rückstand noch etwa 2 Stunden auf 100° und rührt ihn dann mit Wasser an, so erhält man einen Krystallbrei, der nach dem Auswaschen mit Wasser aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 165—166° anschiesst. Den Analysen zufolge

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{13}N_3S_2$.

Procente: C 52.3, H 5.2, N 16.7, S 25.5.

Gef. » » 52.4, » 5.4, » 17.0, » 25.8.

liegt eine Verbindung von Rhodanwasserstoff mit dem erwarteten *n*-Benzyläthylen-ψ-thioharnstoff vor:

$$\begin{matrix} CH_2Br \\ \cdot \\ CH_2 . NHC_7H_7 \end{matrix} + 2\,HSCN - HBr$$

$$= \begin{matrix} CH_2 . S \\ \cdot \\ CH_2 . N \end{matrix} \Big\rangle C . NHC_7H_7 . HSCN = C_{11}H_{13}N_3S_2.$$

Da die Ausbeute an Oxäthylbenzylamin, welches den vorbeschriebenen Versuchen zu Grunde liegt, nach dem eingangs geschildertem Verfahren nur etwa 50 pCt. der Theorie ausmacht, und überdies die Herstellungsmethode ziemlich umständlich ist, suchten wir nach einem bequemeren Wege; der im Folgenden beschriebene ist in der That bequemer, hat allerdings den Nachtheil, dass das kostspielige Aethylenoxyd angewandt wird.

II. Benzylamin und Aethylenoxyd

können sich, wie man nach den grundlegenden Arbeiten von Wurtz voraussetzen durfte, entweder im Molekularverhältnisse 1 : 1 oder 1 : 2, d. h. zu Oxäthylbenzylamin oder Dioxäthylbenzylamin vereinigen.

Wir brachten, da uns an der secundären Base lag, die beiden Componenten in nahezu äquimolekularen Mengen, d. h. 20 g Benzylamin und 10 g Aethylenoxyd unter starker Kühlung zusammen, schlossen dann das Digestionsrohr und erhitzten es, nachdem es 2—3 Tage bei gewöhnlicher Temperatur gestanden hatte, 3 Stunden lang auf 100°. Das Product, ein zähflüssiger gelblicher Syrup, gab bei 400 mm Druck destillirt die Fractionen:

I. ca. 5.8 g vom Sdp. 85—170° bei 40 mm Druck,
II. » 10.0 » » » 170—210° » 40 » »
III. » 12.0 » » » 210—228° » 40 » »

Die erste Fraction besteht wesentlich aus unverändertem Benzylamin, die zweite hauptsächlich aus dem gesuchten Oxäthylbenzylamin, welches daraus durch weiteres Fractioniren rein gewonnen werden kann, und die dritte Fraction enthält die tertiäre Base, d. i.

Dioxäthylbenzylamin, $(HOC_2H_4)_2NCH_2C_6H_5$,

welches im Folgenden etwas eingehender beschrieben wird.

Die Base geht nach wiederholter Fractionirung bei ca. 225—225.5° (Faden ganz im Dampf) und 40 mm Druck als farbloses, zähflüssiges, geruchloses Oel über (Ausbeute ca. 5.5 g).

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{17}NO_2$.

Procente: C 67.7, H 8.7, N 7.2.

Gef. » » 67.6, » 8.9, » 7.4.

Sie ist mit Wasser mischbar und ertheilt ihm stark alkalische Reaction.

Dioxäthylbenzylamin und Bromwasserstoff. Man erhitzt 2 g der tertiären Base mit ca. 8 ccm bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure 7—8 Stunden im Rohr auf 100°; die Lösung erstarrt allmählich beim Stehenlassen, schneller beim Eindampfen auf dem Wasserbade zu einem Krystallbrei; dieser wird, nachdem man die Hauptmenge der freien Säure verjagt hat, mit kaltem Wasser angerührt, in dem sich die Krystalle nur sehr wenig lösen; sie werden abfiltrirt (A) und schiessen aus kochendem Wasser in wasserklaren, kurzen Prismen an, welche bei 191° zu einer rothbraunen Flüssigkeit schmelzen und aus dem bromwasserstoffsauren

Dibromäthylbenzylamin, $(BrC_2H_4)_2NC_7H_7$,

bestehen.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{15}NBr_2, HBr + H_2O$.

Procente: C 31.4, H 4.3, Br 57.1.

Gef. » » 31.6, » 4.6, » 57.0, 56.9.

Das Krystallwasser liess sich nicht direct bestimmen; es wurde bei 100° noch nicht abgegeben, und bei einem Versuche, die Substanz bei 133° zu entwässern, trat eine allmähliche Zersetzung ein. Aus der wässrigen Lösung des Bromhydrates scheidet Ammoniak die bromhaltige Base als Oel ab. Löst man das Bromhydrat in alkoholischer Pikrinsäure auf, so scheidet sich beim Erkalten das Pikrat, $C_{11}H_{15}NBr_2 . C_6H_3N_3O_7$, in citronengelben Nadeln vom Schmp. 138—139° aus:

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{18}N_4O_7Br_2$.

Procente: Br 29.1.

Gef. » » 29.0.

Dampft man das vom bromwasserstoffsauren Dibromäthylbenzylamin entfallene Filtrat (A) ein, so bleibt ein Syrup, der krystallinisch erstarrt und beim Umkrystallisiren aus Alkohol farblose Blättchen vom Schmp. 234—235° liefert; sie sind das Bromhydrat des Benzylmorpholins, $C_{11}H_{15}NO . HBr$.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{16}NOBr$.

Procente: Br 31.0.

Gef. » » 31.0.

Das daraus durch starkes Kali abgeschiedene

Benzylmorpholin, $C_6H_5CH_2N<\begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_4\end{matrix}>O$,

destillirt nach dem Trocknen mit Kali bei 260—261° (Faden ganz im Dampf) als farbloses, schwach benzylaminartig riechendes Oel, welches sich schwer in Wasser mit stark alkalischer Reaction löst.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{15}NO$.

Procente: C 74.6, H 8.5.

Gef. » » 74.4, » 8.8.

Das zugehörige Chlorhydrat, $C_{11}H_{15}NO.HCl$, krystallisirt aus Alkohol in farblosen rhombischen Blättchen vom Schmp. 244—245° (unter Gasentwickelung), welche nach dem Trocknen bei 100° ergaben:

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{16}NOCl$.
Procente: C 61.8, H 7.5, N 6.6, Cl 16.6.
Gef. » » 61.6, » 7.7, » 6.7, » 16.6.

Das Chloroplatinat, $(C_{11}H_{15}NO)_2H_2PtCl_6$, tritt in schönen, rothgelben Rhomboëdern auf, die bei 211° unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{32}N_2O_2PtCl_6$.
Procente: 25.4.
Gef. » 25.6.

Das Pikrat, $C_{11}H_{15}NO.C_6H_3N_3O_7$, scheidet sich aus der wässrigen Lösung des Bromhydrates (s. S. 2386) auf Zusatz von Pikrinsäure in gelben Nadeln vom Schmp. 184—185° ab.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{18}N_4O_8$.
Procente: 13.8.
Gef. » 14.2.

Das Chloraurat, $C_{11}H_{15}NO.HAuCl_4$, bildet schwer lösliche, der Länge nach verwachsene gelbe Nadeln, welche bei 202—203° unter Schäumen schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{16}NOAuCl_4$.
Procente: Au 38.1.
Gef. » » 38.1.

Eine mit der vorliegenden anscheinend identische, ebenfalls als Benzylmorpholin bezeichnete Base haben G. Goldschmiedt und R. Jahoda[1]) neben Benzylamin erhalten, als sie salzsaures Chloräthylbenzylamin mit Vitriolöl oder Chlorzink erhitzten; sie haben aber nicht die freie Base, sondern nur das Chlorhydrat und Chloroplatinat analysirt und geben an, dass ersteres bei 200° schmelze, letzteres bei 192° sich zersetze, während wir erheblich höhere Schmelzpunkte (244.5 resp. 211°) beobachtet haben (s. vorher).

Nach Ansicht von L. Knorr[2]), dem Entdecker des Morpholins und seiner einfachsten Derivate, entstehen die Morpholine aus den Dioxyalkylaminen, $XN(CH_2CH_2OH)_2$, in der Weise, dass letztere unter dem Einfluss der Salzsäure bei höherer Temperatur zunächst das Zwischenglied $XN<\begin{matrix}CH_2CH_2Cl\\CH_2CH_2.OH\end{matrix}HCl$ geben, welches mit Alkali die freie Chlorhydroxybase liefert, die dann durch Erhitzen für sich oder mit Natronlauge unter Abspaltung von Chlorwasserstoff das betreffende Morpholin liefert.

---

[1]) Monatsh. f. Chem. **12**, 81 (diese Berichte **24**, Ref. 821).
[2]) Diese Berichte **22**, 2084 f., 2094.

Das Benzylmorpholin ist dagegen, wie die weiter oben gegebene Isolirung seines Bromhydrats ersehen lässt, schon in der (bromwasserstoff-) sauren Lösung vorhanden: offenbar sitzt das Brom am Alkyl des präsumptiven Zwischenproductes $C_7H_7 . N<\begin{matrix}CH_2CH_2Br\\CH_2CH_2OH\end{matrix}$ noch lockerer als das Chlor in den analogen Verbindungen, so dass die Bromwasserstoffabspaltung unter Ringschluss selbst in saurer Lösung sich vollzieht.

III. Piperidin und γ-Chlorpropylphenoläther.

Während in den vorangehenden Abschnitten von monobromirten secundären resp. dibromirten tertiären Aminen die Rede ist, beschäftigen sich die folgenden Versuche mit einem monobromirten tertiären Amin, welches gleichfalls in der Absicht hergestellt worden, an ihm den Verlauf einer intramolekularen Bromwasserstoffabspaltung zu studiren.

Zur Darstellung des Ausgangsmaterials erwärmten wir je 13 g Piperidin und γ-Chlorpropylphenoläther, $Cl(CH_2)_3OC_6H_5$, auf dem Wasserbade 3 Stunden lang, wobei das Gemisch sehr bald zu einem Krystallbrei erstarrte; dann wurde es mit Salzsäure übersättigt, das unveränderte Chlorid mit Dampf abgeblasen, die Lösung mit Kali versetzt und das dadurch abgeschiedene Oel abgehoben und fractionirt. Nach einem wesentlich aus Piperidin bestehenden Vorlauf ging das erwartete

n-γ-Phenoxypropylpiperidin, $C_5H_{10}N . (CH_2)_3OC_6H_5$,

in der Fraction 300—304° über; es siedet nach nochmaliger Destillation bei 313° (Faden ganz im Dampf) unter 755 mm Druck. Die Ausbeute beträgt ca. 10 g.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{21}NO$.

Procente: C 76.7, H 9.6.

Gef. » » 76.5, » 9.8.

Die Base liefert ein krystallisirendes Chlorhydrat und ein Pikrat $C_{14}H_{21}NO . C_6H_3N_3O_7$, welches aus Alkohol in flachen Prismen vom Schmp. 113° anschiesst.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{24}N_4O_8$.

Procente: N 12.5.

Gef. » » 12.6.

Um die Phenoxygruppe gegen Chlor auszutauschen, erhitzten wir die Base mit stärkster wässriger Salzsäure auf 100°; da aber selbst nach 15 Stunden noch immer keine chlorhaltige Base nachzuweisen war — denn eine Probe der Lösung gab mit Pikrinsäure das chlorfreie Pikrat —, und da ein Erhitzen auf höhere Temperatur erfahrungsgemäss leicht zur Bildung von Schmieren führt, so versuchten wir statt der Chlor- die entsprechende Brom-Verbindung zu bereiten.

5 g Phenoxybase wurden mit 25 ccm bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure 15 Stunden lang auf 100° erhitzt und dann auf dem Wasserbade eingedampft; es hinterblieb, während Säure und Phenol entwichen, ein krystalldurchsetzter Syrup; seine Lösung in wenig Alkohol gab beim Erkalten lange flache Nadeln (ca. 5 g), welche sich leicht in Wasser lösten und bei 212° schmolzen. Sie sind das erwartete bromwasserstoffsaure

n-γ-Brompropylpiperidin, $C_5H_{10}N.(CH_2)_3Br, HBr$.

Analyse: Ber. für $C_8H_{17}NBr_2$.

Procente: Br 55.8.

Gef. » » 55.9.

Das zugehörige Pikrat, $C_8H_{16}NBr.C_6H_3N_3O_7$, fällt aus wässriger Lösung in kleinen Prismen, die von 112—114° sintern und bei 116—117° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{19}N_4O_7Br$.

Procente: N 12.9.

Gef. » » 13.1.

Das eben genannte bromwasserstoffsaure Brompropylpiperidin ist bereits vor einiger Zeit aus Piperpropylalkinhydrobromid, $C_5H_{10}:NC_3H_6OH.HBr$, durch Erhitzen mit Brom oder Bromwasserstoffsäure von W. Laun[1]) erhalten worden, der lediglich angiebt, dass das Salz in rechtwinkligen Tafeln und Nadeln krystallisire.

Das Brompropylpiperidin ist in freiem Zustande bis zu einem gewissen Grade beständig: versetzt man nämlich eine Lösung des Bromhydrats mit Alkali und destillirt, so gehen geringe Mengen eines bromhaltigen Oels über, welches sich in Salzsäure leicht löst und alsdann auf Zusatz von Pikrinsäure das vorher erwähnte bromhaltige Pikrat vom Schmp. 116° liefert, also aus unverändertem Brompropylpiperidin besteht.

Aber nur ein kleiner Theil der Brombase hat sich verflüchtigt; der grössere hat eine Umsetzung erfahren, deren Verlauf aus Folgendem zu ersehen ist.

Aus einer kalten concentrirten Lösung des bromwasserstoffsauren Brompropylpiperidins sinkt auf Zusatz von Kalilauge das freie Bromamin als schwere Oelschicht zu Boden, die sich leicht mit Aether ausschütteln lässt; wird diese ätherische, ev. filtrirte Aetherschicht in einem trocknen Kolben bei gelinder Wärme verdunstet, so bleibt die Base als klares farbloses Oel zurück; stellt man den Kolben jetzt auf ein kochendes Wasserbad, so verwandelt sich das Oel nach ganz kurzer Zeit in eine farblose harte Krystallkruste, welche einen bromhaltigen äusserst hygroskopischen Körper (K) darstellt, der sich sehr leicht in Alkohol, Amylalkohol, Chloroform und — im Gegensatz zur ursprüng-

[1]) Diese Berichte **17**, 680.

lichen Brombase — nicht in Aether löst. Ebenso wenig wird er von Essigester aufgenommen; aus seiner alkoholischen Lösung fällt er durch Aether oder Essigester als Syrup aus.

Aus der Lösung des Körpers K in wenig Wasser fällt durch festes Kali eine schwere Oelschicht, die sich nicht mit Aether oder Essigester, wohl aber mit Chloroform ausschütteln lässt, nach dem Verdunsten desselben und Trocknen auf dem Wasserbade einen hygroskopischen, halogenhaltigen, krystalldurchsetzten Syrup darstellt, in wässriger (ev. durch einen Tropfen Salpetersäure neutralisirten) Lösung mit Silbernitrat eine Fällung von Bromsilber giebt, kurzum alle Eigenschaften des ursprünglichen bromhaltigen Körpers (K) zeigt; letzterer wird demnach aus seiner wässrigen Lösung durch Kali unverändert ausgefällt, stellt also ein quaternäres Ammoniumbromid dar, welchem, da es aus Brompropylpiperidin, $Br(CH_2)_3 . N : C_5H_{10}$, hervorgegangen ist, die Formel

$$CH_2<\begin{matrix}CH_2\,CH_2\\CH_2\,CH_2\end{matrix}>\underset{\displaystyle Br}{N}<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>CH_2,$$ Trimethylenpiperyliumbromid,

zukommen dürfte.

Derselbe Uebergang der öligen Base in eine krystallinische Kruste mit den Eigenschaften dieses Bromids wurde auch beobachtet, als man Brompropylpiperidin, welches wie oben angeführt, mit Dampf abgeblasen und dann mit Aether extrahirt worden war, auf 100° erhitzte.

Angesichts der grossen Hygroskopicität musste von einer Analyse des quaternären Bromids Abstand genommen werden; seine Zusammensetzung ist aber durch die folgenden Salze festgestellt worden.

Das Pikrat, $C_8H_{16}N . C_6H_2N_3O_7$, fällt aus der Lösung des Bromids durch Pikrinsäure in schönen goldgelben Nadeln aus, welche bei 239—240° zu einer schwarzen Flüssigkeit schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{18}N_4O_7$.

Procente: C 47.5, H 5.4, N 15.8.

Gef. » » 47.2, » 5.1, » 16.0.

Das Chlorid wird erhalten, indem man die Lösung des Bromids mit Silberoxyd entbromt, und die stark alkalische Flüssigkeit mit Salzsäure neutralisirt; diese giebt mit alkoholisch-wässrigem Platinchlorid versetzt das

Chloroplatinat, $(C_8H_{16}N)_2PtCl_6$, in bräunlich-gelben gezackten Krystallen, die sich ziemlich leicht in Wasser lösen und bei 185—187° zu einer schwarzen Flüssigkeit schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{32}N_2PtCl_6$.

Procente: C 29.1, H 4.9, Pt 29.4.

Gef. » » 29.0, » 5.1, » 29.4.

Das Chloraurat, $C_8H_{16}N . AuCl_4$, ist sehr schwer in Wasser löslich und scheidet sich in hellgelben Stäbchen resp. verfilzten Nädelchen vom Schmp. 220° aus.

Analyse: Ber. für $C_8H_{16}NAuCl_4$.

Procente: Au 42.4.

Gef. » » 42.3.

Bemerkenswerth ist, mit welcher Leichtigkeit der Trimethylenimin-ring des Trimethylenpiperyliumhydroxyds sich wieder aufspaltet. Dampft man nämlich die wie oben erwähnt mittels Silberoxyd hergestellte Lösung mit einem Ueberschuss von Bromwasserstoffsäure ein, so hinterbleibt ein partiell krystallinischer Syrup, aus welchem durch Umkrystallisiren aus wenig Alkohol das vorher erwähnte Brompropylpiperidinbromhydrat in Krystallen vom Schmp. 212° anschiesst; man hat also die Umsetzung:

$$C_5H_{10}:N\underset{OH}{<}\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>CH_2 + 2HBr = H_2O + C_5H_{10}:N(CH_2)_3Br\,.\,HBr.$$

Wird der analoge Versuch mit überschüssiger Salzsäure vorgenommen, so resultirt beim Eindampfen ebenfalls ein krystalldurchsetzter Syrup; auf Thon gestrichen und dann aus Alkohol + Aether umkrystallisirt, liefert er farblose Schuppen, welche bei 220° unter Schäumen schmelzen und der Chlorbestimmung zufolge das erwartete

N-γ-Chlorpropylpiperidinchlorhydrat,

$C_5H_{10}:N\,.\,C_3H_6Cl\,.\,HCl$,

darstellen.

Analyse: Ber. für $C_8H_{17}NCl_2$.

Procente: Cl 35.9.

Gef. » » 35.8.

---

450. Jacques M. Albahary: Synthese des 3-Propylisochinolins.

[Aus dem I. Berliner Chem. Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 13. October.)

Die von S. Gabriel und A. Neumann[1]) aufgefundene Synthese alkylirter Isochinoline aus *o*-Cyanbenzylcyanid und den Anhydriden sowie Alkalisalzen der Fettsäuren ist von den Entdeckern zur Darstellung des 3-Methylisochinolins und von F. Damerow[2]) zur Gewinnung des 3-Aethylisochinolins benutzt worden.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Gabriel habe ich unter Benutzung derselben Methode das 3-Propylisochinolin dargestellt, indem ich *o*-Cyanbenzylcyanid und Buttersäureanhydrid als Ausgangsmaterialien in Anwendung brachte.

[1]) Diese Berichte **25**, 3563. [2]) Diese Berichte **27**, 2232.

1. *o*-Cyanbenzylcyanid, *n*-Buttersäureanhydrid und Natriumbutyrat.

10 g sorgfältig getrocknetes *o*-Cyanbenzylcyanid werden mit 6 g *n*-buttersaurem Natron und 20 g *n*-Buttersäureanhydrid in einem Kolben mit Steigrohr im Paraffinbade eine Stunde auf 160 — 170° C. erhitzt; während dieser Zeit löst sich das buttersaure Salz nahezu völlig auf und die Lösung färbt sich dabei schwach hellbraun. Es empfiehlt sich, nicht grössere Mengen als oben angegeben in Anwendung zu bringen, weil sonst die Bildung von Nebenproducten zunimmt, welche die Aufarbeitung der Masse erschweren.

Zur Zersetzung und Entfernung des überschüssigen Anhydrids schüttet man das Product in circa 200 ccm kochend heisses Wasser und schüttelt das Ganze anhaltend durch. Dabei erhärtet die Masse zu einem dunkelgelben, festen, krystallinischen Kuchen. Das Wasser wird abdecantirt, der Kuchen zwischen Filtrirpapier durch schwaches Pressen so viel als möglich vom Wasser befreit und mit möglichst wenig eiskaltem Alkohol zu einem Brei angerieben. Dabei gehen die harzigen Zersetzungsproducte in Lösung; man saugt sie ab und wäscht mit kaltem Alkohol nach. Es bleibt eine schwach gelb gefärbte krystallinische Masse zurück, welche theilweise bei 105° und vollkommen erst bei 261° schmilzt, also aus einem Gemenge von verschiedenen Körpern besteht.

Zur Trennung derselben wird sie mit warmem Alkohol behandelt unter der Vorsicht, dass man ein anhaltendes Erhitzen mit dem Lösungsmittel vermeidet, da sonst eine Veränderung des Productes stattfindet [1]). Nun wird heiss von dem in Alkohol unlöslichen, gelben, Körper [2]) abfiltrirt. Aus dem klaren, gelben Filtrat scheidet sich, wenn die Lösung nicht zu verdünnt ist, schon nach kurzer Zeit eine Verbindung in langen, feinen, perlmutterglänzenden, verfilzten Nadeln ab, die bei 105° C. zu einer braunen Flüssigkeit schmelzen.

Die Verbindung löst sich in Methylalkohol, Aethylalkohol, Essigsäure, Essigäther, Chloroform, Aceton, Aether sehr leicht, weniger in Schwefelkohlenstoff, sehr schwer in Ligroïn, fast gar nicht in Wasser.

Die Ausbeute beträgt 50 pCt. des angewandten Gewichts *o*-Cyanbenzylcyanid.

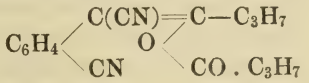
---

[1]) Von einer Analyse des auf diese Weise entstandenen Umsetzungsproductes musste ich leider Abstand nehmen, da es mir nicht gelang, dasselbe von constantem Schmelzpunkt zu erhalten.

[2]) Dieses Nebenproduct krystallisirt aus Eisessig in gelben Krystallen vom Schmp. 260—261° und ist identisch mit dem polymeren *o*-Cyanbenzylcyanid, welches F. Damerow, diese Berichte 27, 2241 beschreibt.

Der Elementaranalyse zufolge liegt das erwartete

Pseudodibutyryl-*o*-cyanbenzylcyanid,



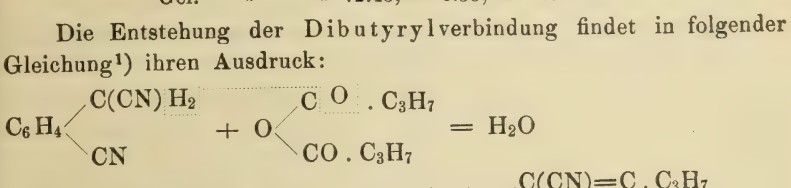
vor.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{18}O_2N_2$.

Procente: C 72.35, H 6.38, N 9.92.

Gef. » » 72.45, » 6.55, » 10.23.

Die Entstehung der Dibutyrylverbindung findet in folgender Gleichung[1]) ihren Ausdruck:



2. Verhalten der ψ-Dibutyrylverbindung gegen Alkali.

Eine Lösung von 20g rohem Dibutyrylproduct in 150ccm 1.5fach normalem alkoholischen Kali wird 10—15 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt und hierauf in ein halbes Liter heisses Wasser gegossen. Es entsteht eine Trübung, welche beim Abkühlen in ein gelbes krystallinisches Pulver (X) übergeht, das man nach dem vollständigen Erkalten absaugt; von ihm wird weiter unten die Rede sein.

Aus dem Filtrat fällt durch Salzsäure ein weisser, stark voluminöser, feinpulveriger Niederschlag, den man nach dem Erkalten absaugt und auswäscht; er stellt im trocknen Zustande eine weisse, kreideähnliche Masse dar, welche aus einer grossen Menge siedenden Alkohols in kleinen feinen Nadeln auskrystallisirt und alsdann bei 221° unter Braunfärbung schmilzt.

Die Verbindung löst sich schwer in Methylalkohol, Aethylalkohol, Ligroïn und Schwefelkohlenstoff, gar nicht in Wasser, sehr leicht in den anderen üblichen Lösungsmitteln, wie Aether, Eisessig, Essigäther, Aceton, Benzol, Chloroform und in kochendem Alkali.

Die Verbindung hat die Formel $C_{13}H_{12}N_2O$.

Analyse: Ber. Procente: C 73.58, H 5.66, N 13.21.

Gef. » » 73.94, » 5.78, » 13.50,

ist also

3.4-Propylcyanisocarbostyril, .

Ausbeute: 70 pCt. der Theorie.

Das beim Behandeln der ψ-Dibutyrylverbindung mit Kalilauge und Alkohol erhaltene Nebenproduct (X) ist in Wasser unlöslich, in

[1]) Vgl. S. Gabriel u. Th. Posner, diese Berichte **27**, 827.

Schwefelkohlenstoff und Ligroïn sehr schwer, gut in Methyl-, Aethyl-Alkohol, Aether, Eisessig, Essigäther, Chloroform, Aceton und Benzol löslich. Aus Alkohol krystallisirt es in grossen, gelblichen rhombischen Krystallen aus, die bei 80° C. schmelzen und der Analyse zufolge die Zusammensetzung $C_{15}H_{16}N_2O$ besitzen.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{16}N_2O$.

Procente: C 75.0, H 6.6, N 11.6.

Gef. » » 75.4, » 6.9, » 11.9.

Die Verbindung sollte, wie man nach früheren Beobachtungen vermuthen durfte, die Constitution

$$C_6H_4 < \begin{matrix} C(CN) : C \cdot C_3H_7 \\ CN \qquad\quad OC_2H_5 \end{matrix}$$

besitzen, sich also aus der ψ-Dibutyrylverbindung durch Austausch des Butyryls gegen Aethyl gebildet haben. Mit dieser Annahme harmonirt denn auch das Verhalten des Körpers gegen Bromwasserstoffsäure, welche sich mit ihm beim Kochen zu Bromäthyl und Propylcyanisocarbostyril umsetzt.

3. Verhalten des Propylcyanisocarbostyrils gegen Schwefelsäure.

Um aus dem Propylcyanisocarbostyril das Propylisochinolin zu erhalten, sind noch zwei Reactionen nothwendig. Zunächst muss das Cyan abgespalten werden, was sich durch Behandlung mit Schwefelsäure leicht erzielen lässt. Zu diesem Zwecke werden 20 g 3.4-Propylcyanisocarbostyril mit 200 ccm Schwefelsäure und 100 ccm Wasser übergossen und bis zur Gasentwicklung erwärmt. Wenn nach etwa einer Stunde die Kohlensäureentwickelung aufgehört hat, wird die Flüssigkeit unter Umrühren vorsichtig in heisses Wasser (ca. 1 L.) geschüttet und über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Tage wird das graue sandige Krystallpulver abfiltrirt und getrocknet.

Aus stark verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bildet der Körper schwach gelbgefärbte Nädelchen vom Schmp. 130 — 131°.

Die Ausbeute beträgt 72 pCt. der Theorie.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{13}NO$.

Procente: C 77.00, H 6.95, N 7.48.

Gef. » » 76.74, » 7.09, » 7.75.

Das Propylisocarbostyril ist in allen üblichen Lösungsmittel mehr oder weniger leicht löslich mit Ausnahme von Ligroïn, in welchem es schwer löslich ist; von heissem Wasser wird nur wenig aufgenommen.

Um aus dem Isocarbostyrilderivat das entsprechende Isochinolin zu erhalten, ist es nun noch nöthig die Gruppe . CO . NH . in die Gruppe . CH : N . überzuführen. Man kann, um dieses Ziel zu er-

reichen, denselben Weg einschlagen, welchen E. Bamberger[1]) und Th. Zincke[2]) beschritten haben, um Isocarbostyril in Isochinolin zu verwandeln, nämlich die Zinkstaubdestillation. Da ich hierbei aber sehr schlechte Ausbeuten erzielte, so zog ich den indirecten Weg vor, der über das Chlorpropylisochinolin führt.

4. Darstellung des 1.3-Chlorpropylisochinolin, $C_6H_4 < \begin{matrix} CH : C \cdot C_3H_7 \\ CCl : N \end{matrix}$.

In einem mit Steigrohr versehenen Kolben werden 10 g 3-Propylisocarbostyril mit 30 ccm Phosphoroxychlorid 15 Minuten lang zum schwachen Sieden erhitzt; alsdann wird die klare dunkle Lösung allmählich in kaltes Wasser (ca. $^1/_2$ L.) unter Umrühren gegossen und mit Natronlauge übersättigt. Es scheidet sich ein schwach chinolinartig riechendes Oel aus, das zu seiner Reinigung mit Wasserdampf übergetrieben und darnach mit Aether dem Destillate entzogen wird. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt es als gelbe Flüssigkeit, welche bei 302 — 303° C. (Barometerstand 746 mm) destillirt.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{12}NCl$.
Procente: C 70.08, H 5.84, N 6.81.
Gef. » » 69.63, » 5.91, » 7.12.

Die Ausbeute beträgt fast 50 pCt. der angewandten Menge Propylisocarbostyrils. Das Chlorpropylisochinolin erstarrt noch nicht bei — 10° C. und hat einen eigenthümlichen, nur schwach an Chinolin erinnernden Geruch.

Es ist eine schwache Base, bildet mit concentrirter Salzsäure ein salzsaures Salz, welches sich im Ueberschuss derselben löst. Diese Lösung verwendete ich zur Darstellung einiger Salze.

Das Chlorplatinat, $(C_{12}H_{12}NCl)_2H_2PtCl_6$ fällt aus der stark salzsauren Lösung der Base auf Zusatz von Platinchlorid in schönen gelben Krystallen aus, die bei 195° C. unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{26}N_2PtCl_8$.
Procente: Pt 23.7.
Gef. » » 23.5.

Das Goldsalz, $(C_{12}H_{12}NCl \cdot HCl)AuCl_3$ bildet zunächst eine Emulsion, gesteht jedoch schon nach kurzer Zeit zu schönen hellgelben Krystallnädelchen, die bei 135° zusammensintern und bei 140—141° C. schmelzen.

Analyse: Ber. für $(C_{12}H_{12}NCl \cdot HCl)AuCl_3$.
Procente: Au 36.09.
Gef. » » 36.00.

[1]) Diese Berichte 25, 1146. [2]) Diese Berichte 25, 1493.

Beide Salze wurden durch heisses Wasser unter Abscheidung der Base zerlegt.

Das Halogen des Chlorpropylisochinolins lässt sich, wie vorauszusehen, leicht durch Oxyalkyle resp. Phenoxyl ersetzen, wenn man es mit den entsprechenden Natriumsalzen in Berührung bringt. So wurden die folgenden drei Körper dargestellt:

1.3-Methoxypropylisochinolin, $C_{12}H_{12}N(OCH_3)$, bildet sich, wenn man die Chlorbase mit Holzgeist und Natriummethylat im Schiessrohr auf 100° 1 Stunde erhitzt. Die Base ist ein schwach gelbgefärbtes Oel, das bei 281° C. (756 mm Barometerstand) siedet. Es hat einen blumenartigen Geruch und zeigt ähnlich dem Chlorisochinolin schwach basische Eigenschaften.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{15}NO$.

Procente: C 77.61, H 7.46,

Gef. » » 77.49, » 7.51.

Salze der Methoxylbase:

Das Pikrat, $C_{13}H_{15}NO.C_6H_2(NO_2)_3OH$, fällt als gelber Niederschlag (krystallinisch) bei Versetzen der Base mit einer alkoholischen Lösung von Pikrinsäure. Es schmilzt bei 130—134° C. unter Braunfärbung.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{18}N_4O_8$.

Procente: N 13.02.

Gef. » » 13.15.

Das Platinat, $(C_{13}H_{15}NO.HCl)_2PtCl_4$, welches aus stark salzsaurer Lösung der Base ausfällt, bildet schöne rothgelbe Krystallnädelchen, die bei 169—170° aufschäumend sich zersetzen.

Analyse: Ber. Procente: Pt 23.94.

Gef. » » 24.08.

Das Goldsalz, $(C_{13}H_{15}NO.HCl)AuCl_3$, fällt aus stark salzsaurer Lösung unter vorheriger Bildung einer Emulsion in blassgelben Krystallblättchen, die bei 130—132° C. unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{16}NOCl_4Au$.

Procente: Au 36.36.

Gef. » » 36.55.

Das Chromat bildet ein rothbraunes zähflüssiges Oel, das selbst in einer Kältemischung nicht erstarrt.

1.3-Aethoxypropylisochinolin, $C_{12}H_{12}N(OC_2H_5)$, analog der Methoxybase bereitet, siedet bei 287° C. (Barometerstand 756 mm) und stellt eine farblose, lichtbrechende Flüssigkeit dar, die einen würzigen eigenthümlichen Geruch besitzt. Es wird ebenso wie das Methoxylderivat aus seiner Lösung in Chlorwasserstoffsäure durch Wasser wieder ausgefällt.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{17}NO$.

Procente: C 78.13, H 7.90.

Gef. » » 77.85, » 7.88.

Salze der Aethoxybase:

Pikrat, $C_{14}H_{17}NO \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Versetzt man die Base mit einer alkoholischen Pikrinsäurelösung, so fällt schon nach kurzer Zeit ein in feinen, gelben Nädelchen krystallisirtes Salz aus, das bei 130° zu einer braunen Flüssigkeit schmilzt.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{20}N_4O_8$.
Procente: N 12.61.
Gef. » » 12.49.

Das Platinat, $(C_{14}H_{17}NO \cdot HCl)_2PtCl_4$ schiesst in kleinen rothgelben Nadeln an, die ohne zu schmelzen bei 178—182° C. unter Aufschäumen sich zersetzen.

Analyse: Ber. für $C_{28}H_{36}N_2O_2PtCl_6$.
Procente: Pt 23.13.
Gef. » » 23.00.

Das Goldsalz, $(C_{14}H_{17}NO \cdot HCl)AuCl_3$ scheidet sich aus stark salzsaurer Lösung anfangs als Emulsion aus, die nach kurzer Zeit in schönen blassgelben Krystallblättchen erstarrt.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{18}NOAuCl_4$.
Procente: Au 35.44.
Gef. » » 35.60.

1.3-Phenoxypropylisochinolin, $C_{12}H_{12}N(OC_6H_5)$. 2 g Chlorpropylisochinolin werden mit einer Lösung von 0.7 g Natrium in 16 g Phenol in einem mit Steigrohr versehenen Kölbchen etwa 1 Stunde auf 145° erhitzt. Dann übersättigt man mit Natronlauge und zieht mit Aether aus. Nach Verdunsten des letzteren hinterbleibt eine schwach gelbgefärbte ölige Flüssigkeit, die nicht unzersetzt siedet und in einer Kältemischung nicht erstarrt. Da demnach eine Reinigung der Base unmöglich war, so musste ich mich mit der Analyse ihres Pikrates begnügen, welches aus alkoholischer Lösung ausfällt.

Das Pikrat, $C_{12}H_{12}N(OC_6H_5)C_6H_3N_3O_7$ bildet feine Krystallnadeln, die bei 96—98° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{20}N_4O_8$.
Procente: N 11.38.
Gef. » » 11.21.

5. Reduction des 1.3-Chlorpropylisochinolins.

Zunächst versuchte ich die chlorirte Base in der Weise zu reduciren, dass ich ein Gemenge von 8 g Chlorisochinolin, 4 g rothen amorphen Phosphor und 50 g Jodwasserstoffsäure vom Sdp. 127° in einem mit seitlich angeschmolzenem Luftkühlrohr und eingeschliffenem Stöpsel versehenen Kolben $3\frac{1}{2}$ Stunden kochte; doch war auf diesem Wege eine völlige Eliminirung des Halogens nicht zu erreichen. Ich

erhitzte deshalb dasselbe Gemenge im Schiessrohr und zwar 3 Stunden lang auf 160—170° C.

Nachdem das Reactionsproduct, wie vorhin, mit Kali übersättigt und mit Aether extrahirt worden ist, hinterbleibt nach dem Verdunsten des letzteren ein halogenfreies Oel, das bei 271° C. (760 mm Barometerstand) constant siedet und einen ganz charakteristischen angenehmen, nur sehr wenig an Chinolin erinnernden Geruch besitzt. Das specifische Gewicht beträgt bei 24° = 1.01561. Der Analyse zufolge liegt das erwartete 3-Propylisochinolin, $C_6H_4<\begin{matrix}CH:C.C_3H_7\\CH:N\end{matrix}$ vor.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{13}N$.

Procente: C 84.21, H 7.60, N 8.19.

Gef. » » 83.96, » 7.80, » 8.42.

Bei der Reaction wird eine geringe Menge (0.8 g) von Propylisocarbostyril rückgebildet.

Das Platinat, $(C_{12}H_{13}N.HCl)_2PtCl_4$ bildet schöne dunkelgelbe Krystallnadeln, die bei 189° sich zersetzen ohne vorher zu schmelzen.

Analyse: Ber. für $(C_{12}H_{13}N.HCl)_2PtCl_4$.

Procente: Pt 25.87.

Gef. » » 25.70.

Das Goldsalz, $(C_{12}H_{13}N.HCl)AuCl_3$, bildet zunächst eine Emulsion, die nach einiger Zeit zu blassgelben Nadeln erstarrt, die bei 104° zu sintern beginnen und erst bei 118° unter Aufschäumen schmelzen.

Analyse: Ber. für $(C_{12}H_{13}N.HCl)AuCl_3$.

Procente: Au 38.50.

Gef. » » 38.36.

Das Pikrat, $C_{12}H_{13}N.C_6H_3N_3O_7$, wurde durch Behandeln der Base mit einer alkoholischen Pikrinsäurelösung hergestellt. Es fällt in schönen gelben Nadeln vom Schmp. 161° aus.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{16}N_4O_7$.

Procente: N 14.00.

Gef. » » 14.11.

451. Georg M. J. Schrader: Ueber Bromäthylxylenoläther.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 13. October.)

Im Gegensatz zu Fuchs[1]), der im Aethylenbromid beide Bromatome gleichzeitig durch Reste ($O . C_6H_4 . CH_3$) des Parakresols ersetzt hat, versuchte ich, dem Beispiele Weddige's[2]) und Schreiber's[3]) folgend, nur für das eine Bromatom einen Phenolrest, und zwar den des α-*m*-Xylenols, einzuführen.

Zu diesem Zwecke löste ich 18.8 g Natrium in etwa 300 ccm abs. Alkohol, fügte zu der erkalteten Lösung 100 g α-*m*-Xylenol und etwa 500 g Aethylenbromid hinzu und erhitzte dies Gemisch im geräumigen Kolben am Rückflusskühler auf dem Wasserbade so lange, bis es neutral reagirte, was in etwa 4 Stunden der Fall war.

Ich konnte nun feststellen, dass sich bei dem grofsen Ueberschuss von Aethylenbromid kein Aethylendixylenoläther (s. S. 2403) gebildet hatte, und durfte es daher unterlassen, das Oel, welches nach dem Abdestilliren des Alkohols und der Hauptmenge des überschüssigen Aethylenbromids erhalten war, noch durch Destillation mittels Wasserdampf zu reinigen, eine Operation, welche bei der Schwerflüchtigkeit des erhaltenen Körpers sehr zeitraubend gewesen wäre. Dieses Oel, das aus unangegriffenem Xylenol, Aethylenbromid und dem gewünschten Bromäthyl-α-*m*-xylenoläther, $(CH_3)_2C_6H_3 . O . CH_2 . CH_2 . Br$, besteht, wurde nun vom Xylenol durch Natronlauge und vom Aethylenbromid durch fractionirte Destillation befreit.

Der Bromäthylxylenoläther geht bei 263—265° und einem Barometerstande von 770 mm als eine wasserhelle, schwach braun gefärbte ölige Flüssigkeit über. Die Ausbeute betrug etwa 45 g, also 24 pCt. der Theorie, während aus der zum Ausschütteln verwendeten Natronlauge etwa 25 pCt. des angewendeten Xylenols zurückgewonnen wurden.

Analyse: Berechnet für $C_{10}H_{13}BrO$.

Procente: C 52.40, H 5.68, Br 34.93.

Gef. » » 52.12, » 5.76, » 34.73.

Phtalimidkalium und Bromäthylxylenoläther.

Um im Bromäthylxylenoläther das Bromatom durch die Amidogruppe zu ersetzen, bediente ich mich der bekannten Gabriel'schen Methode zur Darstellung primärer Amine.

Ein äquimolekulares Gemisch von Phtalimidkalium und Bromäthylxylenoläther wurde etwa eine Stunde lang im Oelbade auf 230° bis 240° erhitzt. Das Reactionsgemisch erstarrte in der Kälte zu

[1]) Diese Berichte 2, 624. [2]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 24, 242.

[3]) Diese Berichte 24, 189.

einer festen braunen Masse, die zur Entfernung des Bromkaliums mehrmals mit Wasser ausgekocht wurde. Den Rückstand wäscht man mit kalter 10proc. Natronlauge und mit kaltem Wasser aus und krystallisirt ihn aus abs. Alkohol um. Das so erhaltene *α-m*-Xylenoxäthylphtalimid, $(CH_3)_2C_6H_3 . O . CH_2 . CH_2 . N(CO_2) . C_6H_4$, bildet weissgelbe, lange Nadeln, die bei 113—114° schmelzen und in Wasser unlöslich sind, während sie sich in den andern zur Verwendung gekommenen Lösungsmitteln[1]) mehr oder minder leicht lösen.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{17}NO_3$.

Procente: C 73.22, H 5.76, N 4.74,

Gef. » » 72.95, » 5.87, » 5.10.

In der Hoffnung, das salzsaure Salz des Xylenoxäthylamins zu erhalten, erhitzte ich die Phtalimidverbindung mit einem Gemisch von 10 ccm Eisessig und 10 ccm conc. Salzsäure im Einschlussrohr etwa 3 Stunden lang auf 160° C.

Meine Erwartung hatte sich jedoch nicht erfüllt, denn die von der abgeschiedenen Phtalsäure abfiltrirte Reactionsflüssigkeit zeigte starken Xylenolgeruch und gab, als man sie mit Alkali übersättigte, den eigenthümlichen widerlichen Geruch des Bromäthyl- resp. Chloräthylamins; demnach hatte sich das wohl in erster Linie gebildete Xylenoxäthylamin durch die Salzsäure nach folgender Gleichung zerlegt:

$$(CH_3)_2C_6H_3 . O . CH_2 . CH_2 . NH_2 + HCl = Cl . C_2H_4 . NH_2 + (CH_3)_2C_6H_3 . OH.$$

Da sich die Alkylphtalaminsäuren leichter als die Alkylphtalimide durch Säuren zerlegen lassen, führte ich das Xylenoxäthylphtalimid in die zugehörige Säure über. Zu diesem Zwecke wurde die Phtalylverbindung mit verdünnter Natronlauge auf dem Wasserbade bis zur Lösung erhitzt, diese Lösung dann mit kaltem Wasser stark verdünnt und mit Salzsäure übersättigt; hierbei schied sich in weissen Flocken Xylenoxäthylphtalaminsäure, $(CH_3)_2C_6H_3 . O . C_2H_4 . NH . CO . C_6H_4 . CO_2H$, aus. Aus Benzol schiesst diese Säure in weissen, büschelförmig gruppirten Nadeln an, die den Schmelzpunkt 130—131° zeigen und in Wasser, Petroläther und Ligroïn unlöslich, in den andern Lösungsmitteln dagegen löslich sind.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{19}NO_4$.

Procente: C 69.01, H 6.07, N 4.47.

Gef. » » 68.83, » 6.26, » 4.72.

Um die Xylenoxäthylphtalaminsäure zu spalten, erhitzte ich sie mit der sechsfachen Menge conc. Salzsäure am Rückflusskühler etwa 2 Stunden lang auf dem Sandbade, bis nichts mehr in Lösung ging.

[1]) Bei diesen und den folgenden Lösungsversuchen gelangten folgende Krystallisationsmittel zur Verwendung: Alkohol, Amylalkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig, Essigester, Ligroïn, Methylalkohol, Petroläther, Toluol, Wasser und Xylol.

Nach dem Erkalten filtrirte ich den ungelösten Antheil ab, wusch ihn mit wenig kaltem Wasser aus und verdampfte dann das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne. Den hierbei erhaltenen Rückstand, bestehend aus Phtalsäure und dem gewünschten salzsauren Salz des Xylenoxäthylamins, laugte ich dann mit möglichst wenig kalten Wassers aus, filtrirte von der Phtalsäure ab und verdampfte das Filtrat auf dem Wasserbade abermals zur Trockne, wobei das Chlorhydrat des Xylenoxäthylamins, $(CH_3)_2C_6H_2 . O . CH_2 . CH_2 . NH_2 . HCl$, als gelbliche, feste Masse zurückblieb.

Es gelang mir leider nicht, dies Xylenoxäthylaminchlorhydrat analysenrein darzustellen, dagegen konnte ich es zur Bereitung anderer Salze und Derivate des Xylenoxäthylamins in Anwendung bringen.

Aus dem anfangs erwähnten »ungelösten Antheil«, der aus Phtalsäure und zurückgebildetem Xylenoxäthylphtalimid besteht, liess sich die erstere durch Auslaugen mittels verdünnten Ammoniaks entfernen und so die Phtalimidverbindung zur erneuten Umsetzung in Xylenoxäthylphtalaminsäure zurückgewinnen.

Salze des Xylenoxäthylamins.

Das Pikrat schiesst aus heissem Wasser in federartig angeordneten krystallähnlichen Gebilden an, die den Schmelzpunkt 182—183° zeigen und in Ligroïn, Petroläther, Chloroform, Benzol, Xylol und Toluol unlöslich, in den andern Lösungsmitteln dagegen löslich sind.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{18}N_4O_8$.

Procente: N 14.21.

Gef. » » 14.26.

Das Chloroplatinat, $(C_{10}H_{15}NO)_2H_2PtCl_6$, ist hellgelb und schmilzt bei 211° unter Zersetzung.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{32}N_2O_2Cl_6Pt$.

Procente: Pt 26.25.

Gef. » » 26.17.

Das freie *α-m*-Xylenoxäthylamin, $(CH_3)_2C_6H_3 . O(CH_2)_2NH_2$, destillirt bei 249—250° und 763 mm Barometerstand als wasserhelle, stark alkalisch riechende ölige Flüssigkeit über, die an der Luft mit grosser Begierde Kohlensäure aufnimmt und dann zu einem festen, krystallinischen Brei erstarrt.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{15}NO$.

Procente: C 72.73, H 9.09.

Gef. » » 72.34, » 9.17.

Die Benzoylverbindung der Base, Xylenoxäthylbenzamid, $C_{10}H_{13}ONHCOC_6H_5$, krystallisirt aus Eisessig in feinen Nädelchen vom Schmp. 117—118°.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{19}O_2N$.

Procente: C 75.84, H 7.06.

Gef. » » 75.64, » 7.24.

Das Xylenoxäthylacetamid, $C_{10}H_{13}ONHCOCH_3$, krystallisirt aus Wasser, in welchem es sehr schwer löslich ist, erst nach mehrtägigem Stehen in schönen langen, weissen Nadeln vom Schmp. 70—71°.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{17}NO_2$.

Procente: C 69.57, H 8.21.

Gef. » » 69.45, » 8.42.

Der α-*m*-Xylenoxäthylharnstoff, $(CH_3)_2C_6H_3 . O . C_2H_4 . NH . CO . NH_2$, krystallisirt aus Alkohol in Blättchen vom Schmp. 132—133° und ist unlöslich in Ligroïn, Petroläther und absolutem Aether, dagegen löslich in den andern bereits genannten Lösungsmitteln.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{16}N_2O_2$.

Procente N 13.46.

Gef. » » 13.67.

Weiteres Verhalten des Bromäthyl-α-*m*-xylenoläthers.

1. Gegen Anilin: Ein Gemisch gleicher Gewichtsmengen von Anilin und Bromäthylxylenoläther wurde 2 Stunden hindurch auf dem Wasserbade erhitzt, und alsdann das überschüssige Anilin mittels Wasserdampf abgeblasen; hierbei hinterblieb als helles Oel Xylenoxäthylanilin, $(CH_3)_2C_6H_3 . O . C_2H_4 . NH . C_6H_5$, welches in Form seines sehr wenig löslichen Chlorhydrates analysirt wurde. Das Salz schiesst aus heissem absoluten Alkohol in farblosen Blättchen vom Schmp. 183—184° an.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{20}NOCl$.

Procente: C 69.19, H 7.21, N 5.04.

Gef. » » 69.06, » 7.28, » 5.30.

2. Gegen Ammoniak: In der Erwartung, nach Maassgabe der von Weddige und von Schreiber gemachten Beobachtungen zu einem secundären Amin zu gelangen, schloss ich den Bromäthylxylenoläther mit alkoholischem Ammoniak in ein Schliessrohr ein und erhitzte die entstandene Lösung 2 Stunden hindurch auf 100° C. Nach dem Verdunsten des alkoholischen Ammoniaks erhielt ich einen weissen Krystallbrei, der im Wesentlichen aus Bromammonium und Xylenoxäthylaminbromhydrat bestand; letzteres konnte durch Ausziehen mit wenig siedendem abs. Alkohol isolirt und durch Ueberführung in das bereits dargestellte, bei 182—183° schmelzende Pikrat identificirt werden. Die entsprechende secundäre Base konnte ich nicht nachweisen.

3) Alkoholisches Kali führt den Bromäthylxylenoläther in den zwischen 250° und 253° C. bei 764 mm Barometerstand siedenden Xylyläthylglycoläther, $C_8H_9 . O . C_2H_4 . OC_2H_5$, über.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{18}O_2$.

Procente: C 74.23, H 9.28.

Gef. » » 73.96, » 9.60.

4) Natriummethylat verwandelt den Bromkörper in den bei 245—247° und 760 mm Barometerstand destillirenden Xylylmethylglycoläther, $C_8H_9 . O . C_2H_4 . OC H_3$.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{16}O_2$.

Procente: C 73.33, H 8.89.

Gef. » » 72.93, » 9.01.

5) Natriumphenolat liefert den aus verdünntem Alkohol in flachen Prismen vom Schmelzpunkt 76—77° anschiessenden Xylylphenylglycoläther, $C_8H_9 . O . C_2H_4 . O . C_6H_5$.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{18}O_2$.

Procente C 79.34, H 7.43.

Gef. » » 79.31, » 7.45.

6) Cyankalium: Nachdem ich den Bromäthylxylenoläther in Alkohol unter Erwärmen auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gelöst hatte, liess ich durch den Kühler eine gesättigte wässrige Auflösung von Cyankalium, und zwar drei Moleküle auf ein Molekül des Bromäthylxylenoläthers, hinzufliessen und das Gemisch dann zwei Stunden lang kochen. Die Flüssigkeit wurde dann auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der hierbei erhaltene Rückstand zur Entfernung der Alkalisalze mit kaltem Wasser ausgelaugt, und das Ungelöste aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, wobei sich weisse lange Nadeln ausschieden, die bei 110° schmolzen und der Analyse zufolge Aethylendixylenoläther, $C_8H_9 . O . C_2H_4 . O . C_8H_9$, darstellten.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{22}O_2$.

Procente: C 80.00, H 8.14.

Gef. » » 79.91, » 8 19.

Dieser Körper ist in den sämmtlichen bereits genannten Lösungsmitteln mit Ausnahme des Wassers löslich.

Die hier beobachtete eigenthümliche Wirkungsweise des Cyankaliums lässt sich, wie bereits Schreiber bei der ähnlich verlaufenden Reaction zwischen Cyankalium und Bromäthylkresoläther bemerkt hat, erklären unter der Annahme, dass das Cyankalium hier wie ein Alkali verseifend gewirkt hat unter Bildung von Glycolbromhydrin oder Glycol und Xylenolkalium, welches letztere sich aldann mit einem noch unangegriffenen Molekül Bromäthylxylenoläther weiter umsetzt.

452. H. Landolt: Ueber das Verhalten circularpolarisirender Krystalle im gepulverten Zustande.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser).

Das optische Drehungsvermögen von Krystallen ist bis dahin immer auf die Weise untersucht worden, dass man die letzteren entweder im natürlichen Zustande oder als geschliffene Platten in den Polarisationsapparat brachte. Es bot nun Interesse zu prüfen, wie die Krystalle sich verhalten, wenn sie in gepulverter Form angewandt werden, und zwar suspendirt in einer nicht lösenden Flüssigkeit, welche genau den gleichen Brechungsexponenten besitzt, so dass ein durchsichtiges Medium entsteht. Die Frage war, ob unter diesen Umständen das Drehvermögen der Theilchen noch in derselben Stärke vorhanden ist, wie in den grossen Krystallen, oder ob es verschwindet, wenn die Verkleinerung einen bestimmten Grad erreicht hat. Das Letztere tritt bekanntlich ein, sowie durch Ueberführen in den gelösten Zustand die Krystallmoleküle zerstört werden.

Für solche Versuche mussten selbstverständlich isotrope Krystalle, wie Natriumchlorat und -bromat, Natriumsulfantimoniat, Uranylnatriumacetat und Borneocampher am geeignetsten sein. Bis jetzt habe ich allein rechts- und linksdrehendes Natriumchlorat benutzt, von welchem Hr. von Seherr-Thoss hierselbst, sowie Hr. Dr. Wulff in Schwerin die Gefälligkeit hatten, mir grosse, nur Würfelflächen zeigende Krystalle zuzustellen.

Das Pulvern geschah in einer Achatreibschale mit gut passendem Pistill, und zwar in kleinen Mengen von 2 bis 3 dcg. Nach etwa 5 Minuten langem Reiben zeigte die Betrachtung unter dem Mikroskop bei 360facher Vergrösserung, dass das Pulver theils aus abgerundeten Körnchen, theils scharfkantigen Bruchstücken bestand, deren Durchmesser bei mindestens $^3/_4$ der Gesammtmenge zwischen den Grenzen 0.01 mm und 0.05 mm schwankte. Durch fortgesetztes Reiben wurden ferner feinere Pulver von 0.004 mm bis 0.012 mm Korngrösse hergestellt. — Die Benutzung einer Zulkowsky'schen Mineralmühle erwies sich bei Natriumchlorat als ungeeignet, da die Theilchen zusammenbacken und nicht rollen. Ebenso hatten Versuche, die Pulver in absolutem Alkohol zu schlemmen, keinen befriedigenden Erfolg, weil das Salz darin nicht ganz unlöslich ist, und durch Auskrystallisiren leicht wieder grössere Partikel entstehen können.

Zur Bestimmung des mittleren Korndurchmessers feiner Pulver hat mir Hr. Prof. G. Quincke in Heidelberg eine hübsche Methode mitgetheilt, welche darin besteht, dass man eine Glasplatte gleichmässig mit dem Pulver bestaubt und durch dieselbe im verdunkelten Zimmer nach einer in deutlicher Sehweite aufgestellten kleinen Natriumflamme blickt. Die letztere erscheint dann von einer Aureole

umgeben, deren Durchmesser von der Grösse der Körnchen abhängt. Zweckmässig ist es, zwei neben einander befindliche Natriumlampen anzuwenden, welche aus kleinen Bunsen'schen Brennern bestehen, an denen ein schmaler Blechschirm mit etwa 5 mm weiter runder Oeffnung und ferner der eine Kochsalzperle tragende Platindraht befestigt ist. Wenn man dann die eine Lampe der anderen so weit zuschiebt, dass die Ränder der beiden kreisförmigen Aureolen sich soeben berühren, lässt sich nachher durch Messen des Abstandes der Diaphragmenmittelpunkte leicht der Radius einer Aureole bestimmen. Wird dieser mit r bezeichnet und ist ferner: E die Entfernung zwischen den Flammen und der dicht vor das Auge gehaltenen Platte, λ die Wellenlänge des Natriumlichtes in Luft (0.00059 mm), β der Winkel, welchen die von der Mitte und dem Rande einer Aureole nach dem Auge gehenden Strahlen einschliessen, und endlich D der mittlere Durchmesser der Körnchen, so ist nach den Gesetzen der Lichtbeugung:

$$\sin \beta = \frac{\lambda}{D} = \frac{r}{E},$$

somit:

$$D = 0.00059 \frac{E}{r}.$$

Bei der Anwendung dieses Verfahrens auf das gepulverte Natriumchlorat, wobei das Bestäuben der Glasplatte (Objectträger für Mikroskope) in der Weise vorgenommen wurde, dass man das Pulver durch feinstes Florzeug von 0.07 mm Maschenweite siebte, ergab sich leider eine Beschränkung. Wenn nämlich der Durchmesser der Körner weniger als etwa 0.02 mm betrug, nahmen dieselben die Eigenschaft an, sich zu Klümpchen zusammen zu ballen, und so führte die Prüfung verschiedener sehr feiner Pulver immer zu dem gleichen Werthe von etwa 0.03 mm, während das Mikroskop zeigte, dass die einzelnen Theilchen viel kleiner waren. Bei gröberen Pulvern trat dieser Uebelstand nicht auf.

Die Herstellung einer mit dem Natriumchlorat, dessen Brechungsexponent $n_D = 1.515$ ist, gleich stark brechenden Flüssigkeit geschah durch Mischen von absolutem Alkohol ($n_D = 1.361$) und Schwefelkohlenstoff ($n_D = 1.628$). In derselben ist das Salz ganz unlöslich. Es wurde in der Art verfahren, dass man 0.1 bis 0.3 g des Krystallpulvers in einer Reagirröhre zunächst mit etwas Alkohol stark schüttelte und sodann Schwefelkohlenstoff, zuletzt tropfenweise, hinzufügte, bis die trübe Mischung möglichste Klarheit annahm. Auf 1 Vol. Alkohol sind etwa 2 Vol. Schwefelkohlenstoff nöthig. Dabei treten die von C. Christiansen[1]) beschriebenen Farben auf, welche sich immer zeigen, wenn fein zertheilte Körper in Flüssigkeiten von

[1]) Wied. Ann. 23, 298.

dem nämlichen Brechungsexponenten suspendirt sind; durch die Reagenzröhre betrachtete Fenstersprossen erscheinen tief blau, roth, auch violet gefärbt. Da das Brechungsvermögen besonders des Schwefelkohlenstoffs sich mit der Temperatur stark ändert, dasjenige des Natriumchlorats wenig, so kann der Fall eintreten, dass eine ganz klare Suspension wieder leichte Trübungen annimmt. Nach dem letzten Umschütteln wurde die Mischung sofort in die Polarisationsröhre eingefüllt.

Da die Natriumchlorattheilchen schwerer sind als die Flüssigkeit, so müssen die ersteren durch fortwährende Bewegung in Suspension erhalten werden. An dem früher von mir beschriebenen Palaristrobometer[1]) war ein Lager mit kleinen Frictionsrollen angebracht, in welchem die eingelegte mit einer Riemscheibe versehene Röhre um ihre Längsaxe rotiren gelassen werden konnte, was durch einen Heinrici'schen Heissluftmotor bewirkt wurde. Der Apparat besass einen dreitheiligen Polarisator nach Lippich, die Länge der beiden angewandten Flüssigkeitsröhren betrug 95 und 150 mm. Es zeigte sich, dass Natriumlicht zu den Beobachtungen nicht anwendbar war, da schon leichte Trübungen der Flüssigkeit in dicker Schicht dasselbe zu sehr schwächen. Dagegen konnten mit Hülfe von Zirkonlicht scharfe Einstellungen erhalten werden; das Gesichtsfeld erschien hierbei schön blau oder grün gefärbt, ein Einfluss der Rotationsdispersion machte sich in Folge der geringen Grösse der Drehungswinkel (höchstens 4^0) nicht bemerklich. Die letzteren wurden stets durch 10 Ablesungen bestimmt, welche nur wenige Minuten von einander abwichen.

Durch Vorversuche musste zunächst festgestellt werden, ob die Geschwindigkeit, mit welcher die Polarisationsröhre rotiren gelassen wird, von Einfluss ist, und in der That gab sich ein solcher in starkem Grade zu erkennen. Eine Suspension von gepulvertem Rechts-Natriumchlorat zeigte folgende Verhältnisse:

Umdrehungen der Röhre in 1 Minute	Optischer Drehungswinkel
76	$+ 1.96^0$
96	1.86
125	1.30
180	0.36

Die Ursache der Abnahme des Drehungswinkels liegt offenbar darin, dass durch Centrifugalkraft die festen Theilchen gegen die Wandung der Röhre bewegt werden, und sich in der Axe eine salzärmere Partie bildet. Demzufolge wurde bei allen ferneren Versuchen die Zahl der Rotationen nur zwischen 50 und 80 gehalten, wobei, wie nachstehende Zahlen zeigen, die optische Drehung constant blieb:

[1]) Diese Berichte 28, 3102.

Rotation in 1 Minute	Drehungswinkel
50	1.94°
62	1.99
70	1.95
78	1.97

Endlich überzeugte ich mich, dass es gleichgültig war, ob die Röhre nach rechts oder links rotirte.

Nachdem der Drehungswinkel einer Suspension gemessen worden war, handelte es sich um die Bestimmung der Menge Natriumchlorat, welche die Röhre enthalten hatte. Zu diesem Zwecke wurde der Inhalt derselben in eine Platinschale ausgegossen, mehrmals mit Alkohol nachgespült, und nach dem Verdampfen der Flüssigkeit auf dem Wasserbade der Salzrückstand gewogen. Bei der längeren der angewandten Röhren betrug der Inhalt 10.17 ccm, bei den kürzeren 5.48 ccm.

Zur Berechnung des Drehvermögens einer Substanz ist es offenbar gleichgültig, ob die letztere in der inactiven Flüssigkeit gelöst oder nur mechanisch vertheilt ist. Man kann daher auch bei den Suspensionen den gewöhnlichen Biot'schen Ausdruck für die specifische Drehung, und zwar in der Form $[\alpha] = \frac{\alpha . 10}{l . c}$ anwenden, wovon α den beobachteten Drehungswinkel, l die Länge der Röhre in Millimetern und c die in 10 ccm der Suspension enthaltene Anzahl Gramme activer Substanz bedeutet. Es ergiebt sich dann die specifische Rotation bezogen auf eine Schicht von 1 mm Dicke, also der für die Angabe der Drehungswinkel von Krystallen gebräuchlichen Längeneinheit. Da weisses Licht benutzt wurde, musste in der Folge die von Biot für mittlere gelbe Strahlen eingeführte Bezeichnung $[\alpha]_j$ angewandt werden.

Dass wie bei Lösungen auch bei supendirten Pulvern die Drehungswinkel proportional sind der Concentration und der Länge der durchstrahlten Schicht, ergiebt sich aus den nachstehenden Beobachtungen. Trotz starker Variation dieser Grössen fielen, wenn das active Material gleichartig war, die Werthe für $[\alpha]$ nahe übereinstimmend aus.

Die mit dem Natriumchlorat vorgenommenen Versuche betrafen zunächst die Frage, ob eine Verschiedenheit der Drehung sich bemerkbar macht, wenn das Salz in ungleich fein pulverisirtem Zustande angewandt wird. Unter Benutzung theils der gleichen, theils verschiedener Krystalle ergaben sich folgende Verhältnisse:

I. Grobe Pulver.

Mittlerer Korndurchmesser nach Quincke's Methode bestimmt: 0.034 mm. (Radius der Aureole 7 mm, Sehweite 400 mm). — Mikroskopisch geprüft bestand die Hauptmenge des Pulvers aus Körnern zwischen 0.01 mm und 0.05 mm Durchmesser. Mittel: 0.03 mm.

Angewandt		α_j	l	c	$[\alpha]_j$
1. R-Krystall (No. 1)	a)	+ 1.48°	95 mm	0.0998 g	+ 1.56°
	b)	+ 3.83	95	0.2398	+ 1.68
	c)	+ 3.95	95	0.2414	+ 1.72
2. R- »		+ 1.09	95	0.0748	+ 1.53
3. L- » (No. 2)		— 0.352	150	0.0145	— 1.62
4. L- »		— 1.55	150	0.0670	— 1.54
5. L- »		— 4.67	95	0.3170	— 1.55

II. Feine Pulver.

Korndurchmesser mikroskopisch gemessen überwiegend zwischen 0.004 und 0.012 mm. — Mittel: 0.008 mm.

Angewandt		α_j	l	c	$[\alpha]_j$
1. R-Krystall (No. 1)	a)	+ 3.51°	95 mm	0.2480 g	+ 1.49°
	b)	+ 4.01	95	0.2995	+ 1.41
2. R- »		+ 1.96	150	0.0967	+ 1.35
3. R- »		+ 0.224	150	0.0106	+ 1.41
4. L- » (No. 2)	a)	— 0.858	150	0.0392	— 1.46
	b)	— 0.578	95	0.0436	— 1.40
5. L- »		— 3.59	95	0.2760	— 1.36
6. L- »		— 0.660	95	0.0480	— 1.45
7. L- »		— 1.262	150	0.0618	— 1.36
				Mittel:	1.41°

Das Drehungsvermögen grosser Natriumchloratkrystalle für weisses Licht, d. h. mittlere gelbe Strahlen, wurde von Marbach[1]) zu ungefähr $3^2/_3{}^0$, bezogen auf 1 mm Dicke, bestimmt. Um eine etwas genauere Definition jenes Lichtes zu erhalten, kann man dasselbe als complementär der Uebergangsfarbe setzen, welche nach Biot auftritt, wenn in den Polarisationsapparat eine Quarzplatte von 1 mm Dicke eingeschaltet, und der Analysator um 24.5° gedreht wird. Die Wellenlänge dieser Strahlen lässt sich sodann mit Hülfe der von Soret und Sarasin[2]) für die Rotationsdispersion des Quarzes gegebenen Interpolationsformel:

$$\alpha = \frac{7.10829}{10^6 \cdot \lambda^2} + \frac{0.14771}{10^{12} \cdot \lambda^4} \quad (\lambda \text{ in mm})$$

berechnen, wobei sich ergiebt[3]):

$$\lambda_j = 556\ \mu\mu.$$

Die Drehungswinkel der Natriumchloratkrystalle sind von L. Sohncke[4]) und besonders von Ch. Eug. Guye[5]) für eine grosse Zahl verschiedener Strahlen gemessen worden, und zwar fanden jene

[1]) Marbach, Pogg. Ann. 91, 486.
[2]) Soret und Sarasin, Compt. rend. 95, 635.
[3]) Biot hatte früher 550 $\mu\mu$ angenommen.
[4]) Sohncke, Wied. Ann. 3, 530.
[5]) Guye, Arch. d. sc. phys. et nat. Genève (3) 22, 130.

Beobachter in Bezug auf D und E, welche das Licht von der Wellenlänge λ_j einschliessen, bei der Temperatur 20° folgende Werthe:

		α für 1 mm			Verhältniss von
Linie	λ	Sohncke	Guye	Mittel	Chlorat : Quarz
D	589 $\mu\mu$	3.16°	3.13°	3.145°	1 : 6.936
E	527	3.96	3.94	3.95	1 : 6.982

Berechnet man aus dem Mittel der Beobachtungen für die beiden Strahlen zunächst die Constanten der Boltzmann'schen Dispersionsformel: $\alpha = \frac{A}{\lambda^2} + \frac{B}{\lambda^4}$, so resultirt $A = 1.0585$, $B = 0.01073$, und daraus ergiebt sich weiter für Licht von der Wellenlänge 556 $\mu\mu$ der Drehungswinkel:

$$\alpha = 3.54^0.$$

Zu fast dem gleichen Werthe kommt man mit Hülfe des von Guye bestimmten Verhältnisses der Drehungen von Natriumchlorat und Quarz für D und E. Das Mittel beider Zahlen giebt

$$\alpha_j = \frac{24.5}{3.96} = 3.52^0.$$

Die Dichte der Krystalle, im gepulverten Zustande mittels des Pyknometers unter Anwendung von Benzol bestimmt, wurde durch zwei Versuche gleich 2.491 und 2.485 bei 20° gefunden. Mittel 2.488[1]).

Somit ergiebt sich endlich die specifische Drehung der Natriumchloratkrystalle zu:

$$[\alpha]_j = \frac{3.54}{2.488} = \pm 1.42^0 \text{ für 1 mm.}$$

Vergleicht man diesen Werth mit den für das gepulverte Salz erhaltenen Beobachtungen, so stellt er sich als ganz übereinstimmend mit denjenigen heraus, welche die fein geriebenen Präparate ergeben haben, deren specifische Drehung im Mittel 1.41 beträgt. Daraus folgt, dass die Körnchen des Natriumchlorats bei einem Durchmesser von 0.004 bis 0.012 mm noch vollständig diejenige krystallinische Structur besitzen, welche zur Erzeugung der Circularpolarisation erforderlich ist. Selbst wenn eine besonders feine Zertheilung vorgenommen wird, wie dies bei den Präparaten II 3 und II 5 der Fall war, wo die Körnergrösee vorherrschend nur 0.003 bis 0.007 mm betrug, giebt sich noch nicht eine Abnahme des Drehvermögens zu erkennen.

Selbstverständlich stellen solche Theilchen Aggregate einer grossen Zahl von Krystallmolekülen dar, welch letztere nach den Erörterungen von Nernst[2]) sowie Fock[3]) wenigstens bei $KClO_3$, KH_2PO_4 und KH_2AsO_4 als identisch mit den chemischen Molekülen

[1]) Berthelot fand 2.467, Bödeker die jedenfalls irrthümliche Zahl 2.289.

[2]) Nernst, Zeitschr. f. physik. Chemie 9, 142.

[3]) Fock, diese Berichte 28, 2734.

zu betrachten sind. Wie viele derselben sich zusammenlagern müssen, um ein circularpolarisirendes Krystallelement hervorzubringen, bleibt natürlich unbestimmt.

Die Versuche mit dem gröber gepulverten Natriumchlorat haben stets eine höhere specifische Drehung als 1.42° ergeben, und ferner weichen die Werthe nicht unerheblich von einander ab, indem sie zwischen 1.53 und 1.72 schwanken. Die Ursache beider Erscheinungen ist sehr wahrscheinlich eine rein äusserliche. Wenn man nämlich, während die Röhre mit dem suspendirten Pulver in langsamer Drehung befindlich ist, das Ocular des Polarisationsapparates derart verschiebt, dass eine bestimmte Schicht der Flüssigkeitssäule deutlich sichtbar wird, so sieht man häufig einzelne gröbere Salzkörnchen rotiren, und dabei zeigt sich, dass dieselben nahe der Axe, wo die Bewegung eine geringere ist, in grösserer Anzahl auftreten. Hierdurch muss das mittlere Feld des dreitheiligen Lippich'schen Polarisators stärker beeinflusst werden als die beiden seitlichen, und somit ein höherer Drehungswinkel gefunden werden. Ertheilt man der Röhre eine grössere Rotationsgeschwindigkeit, so nimmt, wie schon früher bemerkt, der Drehungswinkel ab, indem die Salztheilchen nach der Peripherie wandern. Bei der Kleinheit dieser Winkel hat ferner eine geringe Aenderung derselben, welche durch ungleichförmige Vertheilung der activen Partikeln hervorgebracht werden kann, einen erheblichen Einfluss auf die berechnete specifische Drehung, und dadurch erklären sich die in den letzteren erhaltenen Differenzen.

Im gelösten Zustande ist das Natriumchlorat, wie Marbach[1]) schon fand, vollständig inactiv. Ich habe noch versucht, ob vielleicht bei übersättigten Lösungen, sowie solchen, welche eben Krystalle abscheiden, sich Drehung erkennen lässt, indem es unter diesen Verhältnissen nicht unmöglich ist, dass in der Flüssigkeit bereits grössere Molekülaggregate vorkommen. Die Prüfung in einer Röhre von 150 mm Länge liess jedoch keine Spur von Activität entdecken.

Ferner wurden einige Versuche mit Natriumchloratpräparaten angestellt, welche aus wässriger Lösung durch Alkohol ausgefällt worden waren. Die dabei entstehenden Niederschläge erwiesen sich unter dem Mikroskop als Würfel, deren Kantenlänge bis zu 0.8 mm betrug; sie wurden erst fein zerrieben und sodann in Alkohol und Schwefelkohlenstoff suspendirt. Es ergab sich, dass, wenn man die Lösung von Rechts- oder Links-Salz mässig concentrirt nahm und den Alkohol rasch im Ueberschuss zufügte, die Fällungen stets entweder vollständig inactiv waren oder nur höchst geringe Drehung besassen. Wurden dagegen gesättigte Lösungen allmählich mit kleinen Portionen Alkohol versetzt, so entstanden active Niederschläge, welche

[1]) Marbach, Pogg. Ann. 91, 487.

meist die gleiche Rotationsrichtung zeigten, wie das angewandte Salz, aber auch entgegengesetzt ablenken konnten. Die specifische Drehung derselben war immer kleiner als die normale, sie bestanden daher aus Gemengen von R- und L-Salz. Es ergaben sich folgende Werthe für $[\alpha]_j$, aus welchen die procentische Zusammensetzung der Niederschläge unter der Annahme berechnet wurde, dass die normale specifische Rotation des Natriumchlorats $\pm$ 1.42° beträgt.

I. Fällungen aus der Lösung von R-Krystallen:

α_j	l	c	$[\alpha]_j$	Zusammensetzung R-Salz	L-Salz
+ 0.86°	150 mm	0.0553 g	+ 1.04°	87	13 pCt.
— 0.06	95	0.0420	— 0.15	45	55

II. Fällungen aus der Lösung von L-Krystallen:

α_j	l	c	$[\alpha]_j$	Zusammensetzung R-Salz	L-Salz
— 1.42°	150 mm	0.0810 g	— 1.17°	9	91 pCt.
— 0.249	95	0.2040	— 0.128	45	55
— 0.122	95	0.1343	— 0.096	47	53

Ob solche Niederschläge vorwiegend R- oder L-Salz enthalten, hängt ohne Zweifel davon ab, welche Drehrichtung die bei der Fällung zuerst gebildeten kleinen Krystalle besitzen. Dies bestätigte sich durch einen Versuch, bei welchem zu der gesättigten Lösung von L-Natriumchlorat erstens etwas Pulver von L-Salz, zweitens von R-Salz zugesetzt und dann mit Alkohol gefällt wurde. Es ergab sich:

Zugefügt		α_j	l	c	$[\alpha]_j$	Zusammensetzung R-Salz	L-Salz
1. R-Salz	a)	+ 1.51°	95 mm	0.1960 g	+ 0 81	79	21 pCt.
	b)	+ 1.42	95	0.1447	+ 1.03	—	—
2. L-Salz		— 1.84	95	0.2035	— 0.95	17	83

Bei dem Versuch 1a) war der Niederschlag fein, bei 1b) grob gepulvert worden.

Bekanntlich hat schon Gernez[1]) gefunden, dass, wenn man in eine übersättigte Lösung von Natriumchlorat Fragmente von R- oder L-Salz bringt, allein die gleichnamigen Krystalle sich ausscheiden, während, wenn die Lösung der Verdunstung überlassen wird, beide Arten in fast gleichen Mengen auskrystallisiren.

Eine wässrige Lösung von L-Salz, auf dem Wasserbade eingedampft, gab einen Rückstand, welcher schwach nach links ablenkte. Ebenso zeigte käufliches kleinkrystallisirtes Natriumchlorat eine geringe Linksdrehung.

Schliesslich erwähne ich, dass unter etwa 20 Natriumchloratkrystallen, welche verbraucht wurden, zwei vorkamen, deren Drehung,

[1]) Gernez, Compt. rend. 66, 853.

im feingepulverten Zustande bestimmt, erheblich unter der normalen (± 1.41) blieb. Dieselben lieferten die Zahlen:

	α_j	l	c	$[\alpha]_j$
1.	+ 0.875°	150 mm	0.0582 g	+ 1.00
2.	+ 0.619	150	0.0420	+ 0.98
	+ 0.486	95	0.0478	+ 1.07

Diese niedrigere Drehung lässt sich vielleicht dadurch erklären, dass die betreffenden Krystalle Zwillinge von R- und L-Individuen waren. Auch Marbach[1]) giebt an, dass ihm Natriumchloratkrystalle vorgekommen seien, welche statt des Drehungswinkels 3.66°, der den meisten zukam, nur 3.10° für 1 mm zeigten.

---

453. Eug. Bamberger und Thor Ekecrantz: Zur Kenntniss des Nitrosophenylhydroxylamins.

[VI. Mittheilung über Hydroxylamine von E. Bamberger.]

(Eingegangen am 15. October.)

Trotz der Unfertigkeit unserer Versuche, welche nach verschiedenen Richtungen der Vervollständigung bedürfen, sehen wir uns zur Veröffentlichung der nachfolgenden Notiz veranlasst, da eine gemeinsame Fortsetzung unserer Arbeit nicht stattfinden kann.

Nitrosophenylhydroxylamin ist ein Isomeres der Diazobenzolsäure; den aus früheren Untersuchungen bekannten, sehr erheblichen Unterschieden im Verhalten beider Körper sei noch hinzugefügt, dass nur das Nitrosophenylhydroxylamin in ätherischer (oder auch alkoholischer) Lösung auf Zusatz eines Tropfens wässriger Eisenchloridsolution[2]) eine intensiv braunrothe Färbung giebt.

Die Methylirung des Nitrosophenylhydroxylamins

mittels Diazomethan (dessen Verwendung zu diesem Zweck Hr. v. Pechmann gütigst gestattete) ergab uns einen, in den üblichen organischen Solventien (ausser Petroläther) schon in der Kälte leicht löslichen, in harten farblosen Prismen vom Schmp. 37—38° krystallisirenden Ester von der Formel $C_6H_5 . N_2O_2CH_3$.

Analyse: Ber. Procente: C 55.26, H 5.26, N 18.42.
Gef. » » 55.61, 55.10, » 5.44, 5.40, » 18.53.

Hier liegt also ein Isomeres der früher beschriebenen beiden (α und β) Diazobenzolsäureester vor. Dass es sich in unserm Falle

---

[1]) Marbach, Pogg. Ann. 91, 486.

[2]) Eisenchlorid erzeugt in der wässrigen Lösung von Nitrosophenylhydroxylaminkalium eine ferrihydroxydähnliche Fällung, welche von Aether mit tief braunrother Farbe aufgenommen wird. (Unterschied von der Diazobenzolsäure.)

nur um einen Sauerstoffester von der Formel $C_6H_5 . N_2O . OCH_3$ handeln kann, ergiebt sich aus den Reductionsproducten des neuen Isomeren: es wird nämlich durch Natriumamalgam in Phenylhydrazin (asymm. Methylphenylhydrazin war nicht nachweisbar) und durch Zink und Essigsäure in Diazoniumacetat verwandelt.

Unsere Substanz zeichnet sich vor dem äusserst zersetzlichen β-Diazobenzolsäureester durch grosse Beständigkeit aus. Im Gegensatz zu ihm ist sie beliebig lange (jedenfalls einige Monate) haltbar, mit Wasserdampf unzersetzt flüchtig, ohne Farbenwirkung[1]) auf eisessigsaures Naphtylamin und unfähig, die Liebermann'sche Reaction zu zeigen.

Wie man aus diesen wenigen Andeutungen ersieht, unterscheidet sich das hier beschriebene Methylderivat auch von seinem Stammkörper, dem unbeständigen Nitrosophenylhydroxylamin, so erheblich, dass wir eine analoge atomistische Anordnung in den Molekülen beider Substanzen nicht für wahrscheinlich halten. Wir sind geneigt, das Nitrosophenylhydroxylamin nach wie vor für das zu halten, was sein Name ausdrückt, ihm daher die Formel $C_6H_5 . \underset{\cdot}{N} . NO$ zu belassen, ihm aber die Fähigkeit zur Bildung einer tautomeren Nebenform $C_6H_5 . N(O)—N . OH$[2]) zuzusprechen, von welcher der heut beschriebene Methylester $C_6H_5 . N(O)—N . OCH_3$ deriviren würde.

Was die Diazobenzolsäure betrifft, so bestärken mich die hier mitgetheilten Thatsachen in meiner früheren Auffassung, derzufolge

---

[1]) Sofort tritt aber intensives Rothviolet auf, wenn man etwas Zinkstaub hinzufügt — eine Folge der Reduction zu Diazosalz. (Charakteristische und empfindliche Reaction.)

[2]) Die Structur der Gruppe N_2O ist ganz willkürlich durch das Zeichen N(O)—N ausgedrückt, an dessen Stelle mit gleichem Recht das Symbol $\underset{\cdot\cdot}{N} : N(O)$ treten könnte. Diese (bei obiger Discussion zunächst ausser Betracht gelassene) Frage ist hier vorläufig ebensowenig zu beantworten wie beim Azoxybenzol, für welches die analogen zwei Formeln

$$C_6H_5 . N(O)—N . C_6H_5 \quad \text{und} \quad C_6H_5 . \underset{\cdot\cdot}{N}(O) = N C_6H_5$$

zur Wahl stehen. Zur Formel des Nitrosophenylhydroxylamins vergl. auch Angeli, diese Berichte **29**, 1885.

dieselbe als Phenylnitramin (und zugleich als Phenylimidosalpetersäure) aufzufassen ist, wie es die Formeln

$$C_6H_5 . NH . NO_2 \qquad C_6H_5 . N : N \begin{cases} \diagup O \\ \diagdown OH \end{cases}$$

(tautomere Nebenform)

erkennen lassen[1]).

Aus obigen Ausführungen ergiebt sich ohne Weiteres, dass wir das Isomerieverhältniss des β-Diazobenzolsäuremethylesters (I) und des »methylirten Nitrosophenylhydroxylamins« (II) durch die Symbole

$$\text{I.}\quad C_6H_5 . N : N \begin{cases} \diagup O \\ \diagdown OCH_3 \end{cases} \qquad \text{II.}\quad \begin{matrix} C_6H_5 . N \text{——} N . OCH_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \end{matrix}$$

zum Ausdruck bringen[2]). Es sei aber ausdrücklich hervorgehoben, dass alle hier benutzten Formulirungen mit grösster Reserve gegeben werden und nur als vorläufige Versuche zur symbolischen Darstellung der ziemlich verwickelten Verhältnisse zu betrachten sind.

Die Bemerkung in Ann. d. Chem. **292**, 357 veranlasst mich, daran zu erinnern, dass die (später in ausführlicher Form mitzutheilenden) Untersuchungen über Alphylhydroxylamine, ihre Nitrosoderivate u. s. w., welche ich mir bereits früher vorbehalten habe, in meinem Laboratorium fortgesetzt werden.

Zürich. Analyt.-chem. Laborat. des eidgen. Polytechnicums.

---

[1]) Diazobenzolsäure (und analoge Verbindungen) erweist sich im Gegensatz zum Phenylnitromethan durch ihr Verhalten gegen Lakmus, Phenolphtaleïn u. s. w. als Säure (vergl. Bamberger und Storch, diese Berichte **26**, 478). Die Untersuchungen über Diazosäuren sind im Lauf der letzten Jahre von meinen Schülern fortgesetzt und in einer Reihe von Dissertationen niedergelegt worden; sie werden später in den Ann. d. Chem. mitgetheilt werden. — Diese Berichte **28**, 402 steht übrigens, wie bei dieser Gelegenheit bemerkt sei, irrthümlicher Weise unter No. 8 aufgeführt »*p*-Chlordiazobenzolsäure, $C_6H_4Cl . NH(NO_2)$« statt »*p*-Chlor-*o*-Nitrodiazobenzolsäure, $C_6H_3Cl(NO_2) . NH(NO_2)$«. Erstere — ebenfalls inzwischen dargestellt und von Hrn. Stingelin in seiner Dissertation genauer beschrieben — schmilzt bei 81—82°. Der Schmelzpunkt der *m*-Nitrodiazobenzolsäure liegt nicht, wie Hr. Hoff mir zuerst angab (S. 401), bei 86—87°, sondern bei 92°.

[2]) Das dritte Isomere, der α-Diazobenzolsäuremethylester, ist schon vor längerer Zeit (diese Berichte **27**, 360) als Phenylmethylnitramin, $C_6H_5 . NCH_3 . NO_2$, erkannt worden. Unter denselben Bedingungen, unter welchen das »methylirte Nitrosophenylhydroxylamin« bei der Reduction Phenylhydrazin erzeugt, liefert der (zufälliger Weise fast gleich schmelzende) α-Diazobenzolsäureester Methylphenylhydrazin, wovon wir uns durch einen Parallelversuch überzeugten.

454. Roland Scholl: Versuche zur Synthese des Nitroacetonitrils.

(Eingegangen am 15. October.)

Diese Versuche wurden zu einer Zeit begonnen, als die Nitroacetonitrilformel für die Knallsäure noch nicht allgemein bei Seite gelegt war, als sie noch ein Inventarstück jeden Lehrbuches der organischen Chemie bildete. Heute ist dieser Standpunkt überwunden, und die Meinungen schwanken wohl nur noch zwischen zwei Formeln für Knallsäure, nämlich der zuerst von Steiner[1]) vorgeschlagenen und experimentell begründeten Formel des Dioximidoäthylens HON : C : C : NOH und der zuerst von mir empfohlenen[2]), sodann von Nef[3]) aufgenommenen Formel des Carbyloxims C:NOH. Wenn daher auch das besondere Interesse, welches man früher einer Synthese des wahren Nitroacetonitrils entgegenbringen musste, heute geschwunden ist, so glaube ich doch meine Versuche, welche erst neuerdings zu einem gewissen Abschlusse gebracht worden sind, mittheilen zu dürfen.

Zur Synthese des Nitroacetonitrils $CH_2NO_2 . CN$ wurden zwei Wege ins Auge gefasst, einmal die Einwirkung von Bromcyan auf Natriumnitromethan:

$$NO_2CH_2Na + BrCN = NaBr + NO_2 . CH_2 . CN,$$

sodann jene von Silbernitrit auf Jodacetonitril:

$$CN . CH_2J + AgNO_2 = AgJ + CN . CH_2 . NO_2.$$

Beide Versuche haben nicht zum gewünschten Ziele, dem Nitroacetonitril selbst, geführt. Doch wurde, während bei der ersten Reaction entgegen der Erwartung Monobromnitromethan entstand, bei der zweiten unter anderem ein Körper $C_4H_2N_4O_3$ erhalten, welcher sich von 2 Mol. intermediär gebildeten Nitroacetonitrils unter Abspaltung einer Molekel Wasser vermuthlich in derselben Weise ableitet, wie die sogen. Methazonsäure[4]) Lecco's vom Nitromethan:

$$\underset{\text{Nitromethan}}{2\,CH_3NO_2} - H_2O = \underset{\text{Methazonsäure}}{C_2H_4N_2O_3}$$

$$\underset{\substack{\text{Nitroacetonitril}\\ \text{oder Cyannitromethan}}}{2\,CN . CH_2NO_2} - H_2O = \underset{\text{Cyanmethazonsäure.}}{C_4H_2N_4O_3 \text{ oder } (CN)_2C_2H_2N_2O_3}$$

Im Hinblick auf diese genetische Analogie mit der Methazonsäure habe ich der neuen Substanz den Namen Cyanmethazonsäure gegeben. Ihre Constitution ist ebenso dunkel, wie die der Methazonsäure selbst.

---

[1]) Diese Berichte 16, 1484 u. 2420.
[2]) Diese Berichte 24, 573 u. 580.
[3]) Ann. d. Chem. 280, 303.
[4]) Diese Berichte 9, 705.

1. Einwirkung von Bromcyan auf Natriumnitromethan.

Wird das aus 10 g Nitromethan und 3.5 g Natrium erhaltene Natriumnitromethan in eine ätherische Lösung von 18 g Bromcyan eingetragen, so gesteht die Masse schon nach einigen Stunden zu einem chokoladenbraunen Brei. Nach 1 bis 2 Tagen wurde filtrirt, das Filtrat von Aether und überschüssigem Bromcyan auf dem Wasserbade befreit, und der Rückstand, ein in Wasser unlösliches Oel, zur Reinigung mit Wasserdämpfen übergetrieben. Das getrocknete Destillat siedet nach einmaligem Fractioniren bei 146—147°, dem Siedepunkte[1]) des Monobromnitromethans, zeigt auch denselben charakteristischen Geruch und liefert bei der nach Carius ausgeführten Brombestimmung:

Analyse: Ber. für CH_2NO_2Br.

Procente: Br 57.2.

Gef. » » 57.6.

Die Reaction verläuft somit theilweise im Sinne der Gleichung:

$$CH_2NO_2Na + CNBr = NaCN + CH_2NO_2Br.$$

Der erwähnte feste braune, in Wasser mit dunkelrother Farbe lösliche Rückstand besteht wahrscheinlich aus azulmsaurem Salze und ähnlichen Producten, entstanden durch Einwirkung von Bromcyan auf das gebildete Cyannatrium. Andere Substanzen konnten nicht nachgewiesen werden.

Versuche, vom Dibromnitromethankalium mittels Bromcyans und vom Brompikrin mittels Cyankaliums zum wahren Dibromnitroacetonitril zu gelangen, waren gleichfalls von negativem Erfolge. In letzterem Falle entstand neben einem flüchtigen krystallisirenden Körper (wahrscheinlich Bromcyan) und einer gelben schmierigen Substanz, die wegen ihrer Zersetzlichkeit nicht weiter untersucht werden konnte, ein gelbes, explosives, in Wasser schwer lösliches Kaliumsalz, worüber später berichtet werden soll[2]).

2. Einwirkung von Silbernitrit auf Jodacetonitril.

Jodacetonitril ist im Gegensatz zu einer Angabe Bauer's [3]), dem seine Darstellung aus Chloracetonitril und Jodkalium nicht gelang, von Henry [4]) durch Kochen dieser zwei Substanzen in alkoholischer Lösung erhalten worden. Zur Ergänzung der kurzen Angaben Henry's theile ich das von mir ausgearbeitete Verfahren mit. 112 g Chlor-

[1]) Scholl, diese Berichte 29, 1824.

[2]) Dieses Salz hat sich unterdessen nach Versuchen, welche ich in Gemeinschaft mit Herrn Brenneisen ausgeführt habe, als Dinitromethankalium erwiesen.

[3]) Ann. d. Chem. 225, 167. [4]) Bull. Soc. Chim. 47, 400.

acetonitril [1]) werden mit 300 g feingepulvertem Jodkalium und 300 g Methylalkohol drei Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Nachdem dann der Alkohol auf dem Wasserbad zum grössten Theil übergetrieben, wird das durch Jod dunkelbraun gefärbte Rohöl von dem Kaliumsalz und noch vorhandenem Methylalkohol durch Wasserzusatz getrennt und nach dem Trocknen mit Chlorcalcium durch fractionirte Destillation im Vacuum gereinigt. Hierbei geht es unter Zurücklassung eines nur geringen Rückstandes bei 76—77° (uncorr., Bar. 12 mm, Temp. des Bades 102—105°) völlig unzersetzt über. Geringe Mengen Jod können ihm durch Schütteln mit ganz verdünntem Natron entzogen werden. Eine Jodbestimmung nach Carius ergab die Reinheit des so erhaltenen Productes:

Analyse: Ber. für $CH_2J.CN$.

Procente: J 76.05.

Gef. » » 76.50.

Das Jodacetonitril ist ein farbloses, schweres, mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel, welches die Augen heftig zu Thränen reizt und auf der Haut scharfes Brennen verursacht. Bei einem Drucke von 720 mm siedet es unter theilweiser Zersetzung bei 182—184° (uncorr.; Henry nennt als Siedepunkt 186—187° ohne Angabe des Druckes).

Jodacetonitril und Silbernitrit wirken, sich selbst überlassen, alsbald unter plötzlicher Temperatursteigerung explosionsartig auf einander ein. Wird für Kühlung gesorgt, so vollzieht sich die Reaction äusserst langsam und ist oft nach 24 Stunden noch nicht vollendet. Dabei bildet sich neben viel Jodsilber ein gelbes Doppelsalz desselben mit einer organischen Substanz, welches sich zwar aus heissem Wasser umkrystallisiren lässt, hierbei aber theilweise in Jodsilber und ein mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel zerfällt, weshalb seine Reinigung mit Schwierigkeiten verbunden ist. Die Analysenergebnisse gestatten keinen Einblick in seine Constitution. Da ausserdem die Menge desselben nur gering, wurde von einer weiteren Untersuchung abgesehen.

Weil bei der Einwirkung von Silbernitrit auf Jodacetonitril unter den beschriebenen Bedingungen ausser dem gelben Doppelsalze keine

[1]) Zur Darstellung des Chloracetonitrils geht man vom Chloressigäther aus. Bei dessen Ueberführung in Chloracetamid braucht man sich indessen nicht an die ängstliche Vorschrift von Menschutkin (Z. Chem. 1871, 5) und Bauer (Ann. d. Chem. **229**, 165) zu halten, sondern schüttelt einfach 1 Vol. Chloressigäther mit 2 Vol. conc. wässrigen Ammoniaks im Scheidetrichter unter Wasserkühlung 15 Minuten kräftig durch, filtrirt und wäscht mit kaltem Wasser. Die Umwandlung des so erhaltenen Chloracetamids in Chloracetonitril durch Erhitzen mit der äquimolekularen Menge Phosphorpentoxyd (Bauer, Ann. d. Chem. **229**, 167) führt man, wie ich fand, beim Arbeiten mit grösseren Mengen zweckmässiger in Kupferretorten im Vacuum aus, wobei sich die Ausbeute um 30 bis 40 pCt. erhöht.

wesentlichen Producte zu fassen sind, wurde die Reaction nach mehreren Vorversuchen in folgender Weise durchgeführt. Je 50 g Jodacetonitril werden, mit 50 g Benzol gemischt, im »Erlenmeyer« mit weitem Halse bis zu beginnendem Sieden erwärmt, sodann die Flamme entfernt, und nun ein fein zerriebenes Gemenge von 46 g Silbernitrit mit 46 g getrocknetem Quarzsande in kleinen Portionen eingetragen. Nach jedesmaligem Zusatz geräth die Lösung unter Entweichen von Stickoxyd in kräftiges Sieden und wird jeweils bis zum Nachlassen desselben an den Rückflusskühler gestellt. Nach beendeter Reaction wird von dem braunen silberhaltigen Rückstande, der in diesem Falle keine fassbaren organischen Producte enthält, abfiltrirt, mit heissem Benzol nachgewaschen, und letzteres auf dem Wasserbade abgetrieben. Das zurückbleibende, von etwas nachträglich ausgeschiedenem Jodsilber getrennte braune Oel enthält neben dem flüssigen Hauptproducte und einem später zu besprechenden krystallinischen Körper vom Schmp. 72° beträchtliche Mengen unveränderten Jodacetonitrils, welches weder durch Destillation unter gewöhnlichem Drucke für sich, noch mit Wasserdämpfen entfernt werden darf. In ersterem Falle tritt nämlich unter Jodabgabe und Sublimation von Jodcyan vollständige Zersetzung ein; im zweiten Falle bleiben die erstgenannten Körper zwar zurück, gleichzeitig findet aber ein allmählicher Uebergang des flüssigen in den festen vom Schmp. 72° statt. Zur Trennung der drei Substanzen dient daher einzig die fractionirte Destillation im Vacuum, wobei indessen nicht mehr als 20 g des Rohöls auf einmal verarbeitet werden dürfen, da bei Anwendung grösserer Mengen bei einer bestimmten Temperatur eine explosionsartige, allerdings ungefährliche Zersetzung erfolgt.

Das am tiefsten siedende Jodacetonitril wird auf die angegebene Weise leicht vollständig entfernt und kann sodann von Neuem verarbeitet werden. Nicht so leicht gelingt die Trennung des flüssigen Hauptproductes von dem krystallinischen Körper, obwohl dieser, von verhältnissmässig höchstem Siedepunkte, schon nach einmaliger Fractionirung zum grössten Theile in den Schmieren des Rückstandes bleibt. Erst nach 6maligem Fractioniren ist das Hauptproduct der Reaction völlig rein, bildet dann ein gelbliches dickes Oel von schwachem indifferenten Geruche und siedet unzersetzt bei 160—162° (uncorr., Bar. 12 mm, Temp. des Bades 179—181°). Die Ausbeute ist gering; aus 700 g Jodacetonitril mögen bei normalem Verlaufe etwa 50 g reines Oel erhalten werden können.

Es ist löslich in Alkalien und explodirt bei plötzlichem Erhitzen unter gewöhnlichem Drucke. Trotzdem liegt nicht das erwartete Nitroacetonitril, $C_2H_2N_2O_2$, vor; der Körper hat vielmehr nach den Ergebnissen der Analyse:

Analyse: Ber. für $C_4H_2N_4O_3$.

Procente: C 31.16, H 1.29, N 33.36

Gef. » » 30.63, 30.52, » 1.57, 1.63, » 36.69, 36.67

die Formel $C_4H_2N_4O_3$, was auch durch Molekulargewichtsbestimmungen nach der Gefriermethode in Eisessig bestätigt werden konnte.

Molekulargewicht: Ber. für $C_4H_2N_4O_3$ 154.

Gef. 148, 150.

Wie die Methazonsäure $C_2H_4N_2O_3$ aus Nitromethan, so erscheint also die neue Substanz aus 2 Molekeln Cyannitromethan, d. i. Nitroacetonitril, durch Wasserabspaltung entstanden nach der Gleichung:

$$2CN.CH_2NO_2 - H_2O = C_4H_2N_4O_3,$$

wodurch der ihr beigelegte Name

Cyanmethazonsäure

gerechtfertigt erscheint.

Einwirkung von Säuren.

Wird die Cyanmethazonsäure mit conc. Salzsäure im Rohr erhitzt, so tritt bei etwa 60° eine von lebhafter Gasentwicklung begleitete Reaction ein, wobei keine braunen Dämpfe zu beobachten sind, was nebst dem hohen Siedepunkte gegen das Vorliegen eines Nitrites spricht. Beim Erkalten krystallisirt viel Salmiak aus, während sich im Filtrate wenig Hydroxylamin und viel Oxalsäure finden. Demnach ist die Cyanmethazonsäure wohl noch als Nitril aufzufassen, während sie andrerseits entweder die Oximido- oder die Nitro-Gruppe, oder beide zugleich erhält. Eine ähnliche Zersetzung erleidet sie auch bei mehrstündigem Stehen mit conc. Salzsäure in der Kälte.

In kalter conc. Schwefelsäure löst sie sich leicht auf und fällt bei Wasserzusatz scheinbar unverändert wieder aus. Erwärmt man die Lösung, so entbindet sie anfangs ein Gas, welches, selbst nicht brennbar, die Verbrennung in glänzender Weise, aber schwächer als Sauerstoff unterhält und als Stickoxydul erkannt wurde. Bei weiterem Erwärmen tritt an dessen Stelle ein Gemisch von Kohlensäure (Trübung von Barytwasser) mit Kohlenoxyd (brennbar mit bläulicher Flamme), herrührend offenbar von der Zersetzung gebildeter Oxalsäure. Anscheinend dieselbe Zersetzung der Cyanmethazonsäure erfolgt auch bei mehrtägigem Stehen mit conc. Schwefelsäure in der Kälte.

Von rauchender Salpetersäure wird die Cyanmethazonsäure leicht aufgenommen und selbst aus der zum Sieden erhitzten Lösung durch Wasser scheinbar unverändert wieder gefällt.

Einwirkung von Basen.

In Alkalien löst sich die Cyanmethazonsäure leicht auf, wird aber durch Säuren aus dieser Lösung nicht wieder ausgeschieden. Die

alkalische Lösung schäumt vielmehr bei Zusatz von verdünnter Schwefelsäure mächtig auf und riecht stark nach Blausäure. Aether entzieht dieser sauren Flüssigkeit ein Oel, aus dem sich nach tagelangem Stehen sehr kleine Mengen von Krystallen ausscheiden (Schmp. 105° bis 107°).

Dass der Stickstoff in der Cyanmethazonsäure zum Theil in der Form von (NO_2) vorhanden ist, ergiebt sich aus folgenden Beobachtungen. Setzt man zu ihrer concentrirten absolut alkoholischen Lösung eine concentrirte Lösung von Natrium in Alkohol bis zu eintretender Rothfärbung, so fällt ein durch Waschen mit Alkohol farblos zu erhaltender Niederschlag (0.28 g auf 1 g Oel), der mit verdünnten Säuren braune Stickstoffoxyde entwickelt und nichts anderes ist als durch Spuren organischer Substanz verunreinigtes Natriumnitrit.

Analyse: Ber. für $NaNO_2$.

Procente: Na 33.33.

Gef. » » 32.94, 33.21.

In analoger Weise entsteht bei Zusatz von Benzylamin zu einer kalten benzolischen Lösung der Cyanmethazonsäure das von Curtius[1]) beschriebene Benzylaminnitrit (0.64 g auf 1 g Oel), welches durch seine Reactionen und folgende Analysendaten identificirt wurde:

Analyse: Ber. für $C_6H_5 . CH_2NH_2 . HNO_2$.

Procente: C 54.54, H 6.49, N 18.18.

Gef. » » 54.16, » 6.73, » 18.14.

Wird in die nach Zusatz von Natriumäthylat erhaltene, vom Natriumnitrit getrennte Lösung Kohlensäure eingeleitet, bis kein Natriumcarbonat mehr ausfällt, das Filtrat sodann auf dem Wasserbade vom Alkohol befreit, so erhält man, neben wenig fester schmieriger Substanz (vermuthlich einem Natriumsalz), ein wasserunlösliches Oel, welches, durch Aether von dem festen wasserlöslichen Körper getrennt, sich unter gewöhnlichem Drucke nicht unzersetzt destilliren lässt. Seine Menge war für eine weitere Untersuchung zu gering.

Einwirkung siedenden Wassers: Entstehung eines Körpers $C_6H_4N_4O_2$.

Wird die Cyanmethazonsäure mehrere Stunden mit viel Wasser am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt, so geht sie allmählich in Lösung und verwandelt sich dabei langsam in eine Substanz, welche beim Erkalten in weissen sägeartigen salmiakähnlichen Formen auskrystallisirt. Diese Substanz vom Schmp. 72° ist, wie schon erwähnt, identisch mit dem dritten, am höchsten siedenden Bestandtheile des Rohöls, welcher in den Rückständen der Destillationen bleibt und daraus durch Behandeln mit Alkohol rein gewonnen werden kann. Diese Substanz hat die empirische Zusammensetzung $C_3H_2N_2O$.

[1]) Diese Berichte **17**, 958.

Analyse: Ber. für $C_3H_2N_2O$.

Procente: C 43.90, H 2.44, N 34.15.

Gef. » » 43.78, 43.62, » 2.86, 2.66, » 34.17, 34.4.

Nach Molekulargewichtsbestimmungen in Eisessig kommt ihr aber die doppelte Molekulargrösse zu:

Molekulargewicht: Ber. für $(C_3H_2N_2O)_2 = C_6H_4N_4O_2$: 164.

Gef. 153, 158.

Sie hat also die Formel $C_6H_4N_4O_2$. Unter der Annahme, dass die Cyanmethazonsäure $C_4H_2N_4O_3$, aus welcher der neue Körper entstanden ist, durch die hydrolytische Wirkung des siedenden Wassers zunächst in Nitroacetonitril zurückverwandelt werde:

$$C_4H_2N_4O_3 + H_2O = 2\,C_2H_2N_2O_2,$$

lässt sich seine Entstehung in einfachster Weise so deuten, dass 3 Molekeln Nitroacetonitril unter Verlust von 2 Mol. salpetriger Säure zusammentreten:

$$3\,C_2H_2N_2O_2 - 2\,HNO_2 = C_6H_4N_4O_2,$$

wodurch die genetischen Beziehungen der drei Körper einen durchsichtigen und einfachen Ausdruck finden.

Der Körper $C_6H_4N_4O_2$ ist in der Kälte unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Ligroïn, schwer in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform, sehr leicht in Aceton, in der Hitze unlöslich in Ligroïn, schwer in Schwefelkohlenstoff und Aether. Am besten krystallisirt man ihn unter Anwendung von Thierkohle aus Wasser, wovon er bei Siedehitze etwa 20 Theile zur Lösung bedarf.

In Natronlauge löst er sich beim Erwärmen leicht auf, wird aber aus dieser Lösung durch verdünnte Schwefelsäure nicht wieder gefällt; es tritt vielmehr unter Bildung von Blausäure eine von Gasentwickelung begleitete Zersetzung ein.

Mit kalter concentrirter Salzsäure übergossen, geht er nach wenigen Minuten unter bemerkbarer Wärmeentwickelung in Lösung. Diese Lösung enthält nach 5 Stunden Oxalsäure (in Essigsäure unlösliches Calciumsalz). Durch Aether können ihr ausserdem nur syrupartige Substanzen entzogen werden.

Die Aufklärung der Constitution der beschriebenen Körper muss späteren Versuchen vorbehalten bleiben.

Wenn nun auch die Einwirkung von Silbernitrit auf Jodacetonitril nicht zum gewünschten Ziele, dem Nitroacetonitril selbst geführt hat, so wird ihr Erfolg in seiner Bedeutung für die Theorie der Knallsäure dadurch nicht vermindert, insofern er doch zeigt, dass das Nitroacetonitril andere Umwandlungs- bezw. Zersetzungs-Producte liefert als die Knallsäure, mit letzterer also nicht identisch sein kann.

Chem. Laboratorium der Techn. Hochschule in Karlsruhe.

455. F. G. Donnan: Ueber die Autokatalyse.

(Eingegangen am 5. October.)

In einer sehr interessanten Abhandlung [1]) hat Hr. Goldschmidt einige Fälle der Esterbildung in alkoholischer Lösung untersucht und aufs Beste bewiesen, dass die Formel für unimolekulare Reactionen in diesen Fällen keine Geltung besitzt. Die Schlussfolgerung von Hrn. Goldschmidt, dass dies Fälle der Autokatalyse sind, scheint mir aber nicht dadurch bewiesen zu sein.

Betrachtet man nämlich die Reaction zwischen Säure und Alkohol in verdünnter Lösung, und nimmt man an, dass keine Autokatalyse stattfindet, dann ist:

$$\frac{dx}{dt} = c(a - x)(1 - m),$$

wo m = Dissociationsgrad der Säure. Unter der Voraussetzung, dass sich das elektrolytische Gleichgewicht sehr schnell verschiebt, hat man ferner:

$$k(1 - m) = m^2(a - x),$$

woraus folgt:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{c}{k} m^2(a - x)^2 = k m^2 (a - x)^2.$$

Man bekommt eine Gleichung von derselben Form, wenn man annimmt, dass nur die Ionen direct mit dem Alkohol reagiren, was wahrscheinlich der Fall ist. Die Gleichung von Hrn. Goldschmidt lautet:

$$\frac{dx}{dt} = k m (a - x)^2$$

und, da er m gleich einer Constanten setzt, sind die zwei Gleichungen, was seine Rechnung anbelangt, praktisch dieselben.

Sollten nun aber die Wasserstoff-Ionen katalytisch reagiren nach einem linearen Gesetz, dann wäre k nicht mehr constant, sondern gleich einer linearen Function:

$$k = k' m (a - x),$$

und die Reactionsgleichung wird

$$\frac{dx}{dt} = k' m^3 (a - x)^3.$$

Dies ist die Gleichung für eine »lineare« Autokatalyse bei Anwesenheit der elektrolytischen Dissociation und ist schon von Collan behandelt worden [2]).

Hr. Goldschmidt findet, dass die Reaction bimolekular ist. Ist das aber nicht eine nothwendige Folge der elektrolytischen Dissociation und sogar ein Beweis, dass keine Autokatalyse stattfindet?

[1]) Diese Berichte 29, 2208. [2]) Zeitschr. phys. Chem. 10, 130.

Die Reaction scheint ähnlich dem Fall der Harnstoffbildung aus Ammoniumcyanat [1]) zu sein, wo man auch in Folge der elektrolytischen Dissociation eine bimolekulare Reaction annehmen muss.

[1]) Walker und Hambly, Journ. Chem. Soc. 1895, 746—767.

Berichtigungen.

Jahrgang **29**, Heft 6, S. 879, Z. 19 v. o. ist auf der rechten Seite der Gleichung hinzuzufügen: »+ $2\,H_2O$«.

» **29**, » 13, Ref. S. 636, Z. 21, 17 u. 11 v. u. lies: »**E. Hintz**« statt »E. Hintze« bezw. »C. Hintze«.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin *S*, Stallschreiberstr 45/46.

UNIVERSITY OF ILLINOIS-URBANA
3 0112 072645325